

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

Commissioner
US Department of Commerce
United States Patent and Trademark
Office, PCT
2011 South Clark Place Room
CP2/5C24
Arlington, VA 22202
ETATS-UNIS D'AMERIQUE
en sa qualité d'office élu

Date d'expédition (jour/mois/année) 23 mai 2001 (23.05.01)	
Demande internationale no PCT/EP00/07274	Référence du dossier du déposant ou du mandataire S 99/23
Date du dépôt international (jour/mois/année) 25 juillet 2000 (25.07.00)	Date de priorité (jour/mois/année) 27 juillet 1999 (27.07.99)
Déposant CLAEYS, Ivan etc	

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:

☒ dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

23 février 2001 (23.02.01)

☐ dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection

☒ a été faite

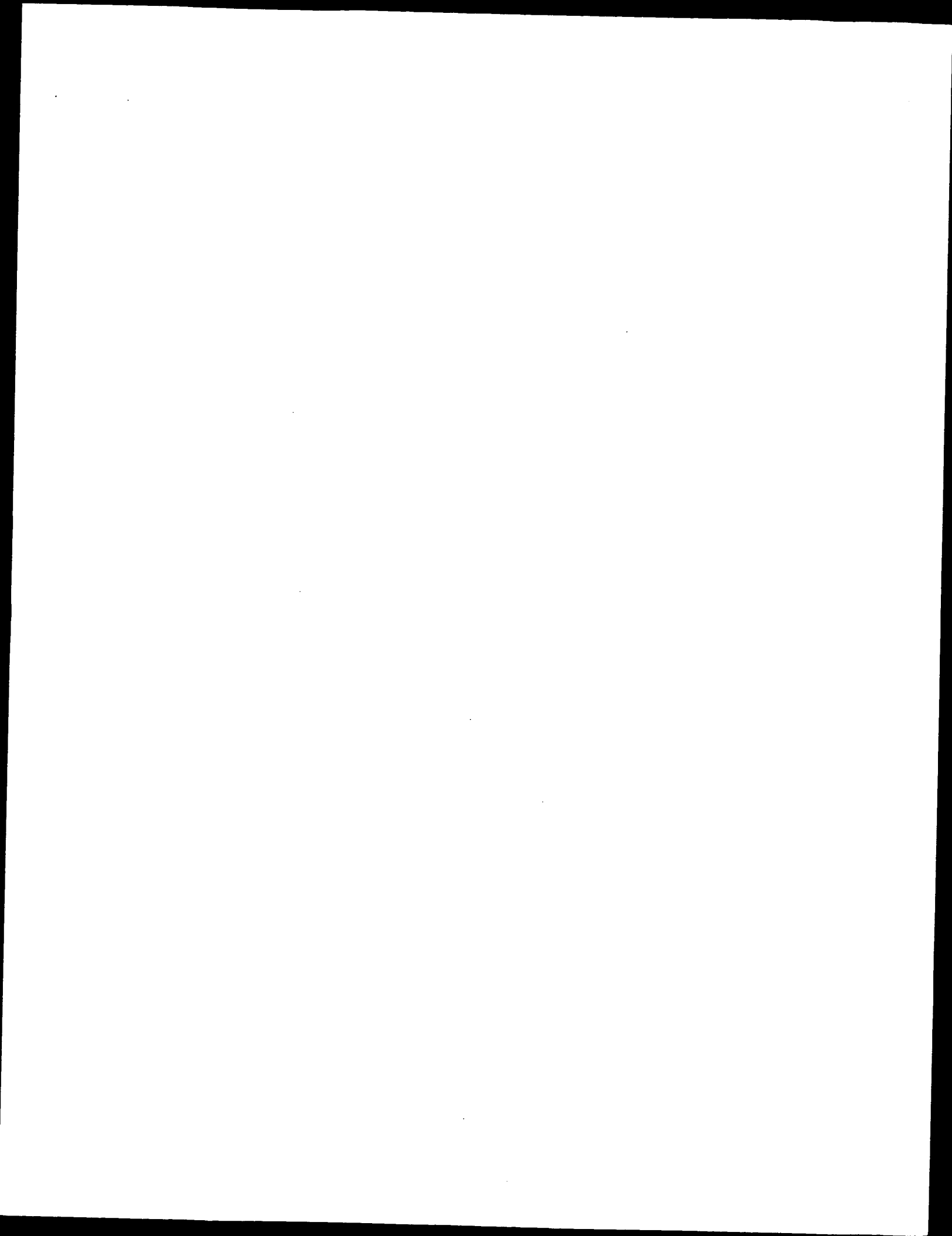
☐ n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

Bureau international de l'OMPI
34, chemin des Colombettes
1211 Genève 20, Suisse

Fonctionnaire autorisé

Olivia TEFY



PCT

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire S 99/23	POUR SUITE voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après A DONNER	
Demande internationale n° PCT/EP 00/ 07274	Date du dépôt international (jour/mois/année) 25/07/2000	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 27/07/1999

Déposant

SOLVAY (SOCIETE ANONYME) et al.

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 5 feuilles.



Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. Base du rapport

- a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.



la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.

- b. En ce qui concerne **les séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :



contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.



déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.



remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.



remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.



La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.



La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. ☒ **Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche** (voir le cadre I).

3. ☐ **Il y a absence d'unité de l'invention** (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le **titre**,



le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.



Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'**abrégé**,



le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant



le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure **des dessins** à publier avec l'abrégé est la Figure n°



suggérée par le déposant.



parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.



parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

5



Aucune des figures n'est à publier.

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS


PCT

REC'D 12 NOV 2001

PCT

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire S 99/23		POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/EP00/07274		Date du dépôt international (jour/mois/année) 25/07/2000	Date de priorité (jour/mois/année) 27/07/1999
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C08K5/14			
Déposant SOLVAY (SOCIETE ANONYME) et al.			
<p>1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.</p> <p>2. Ce RAPPORT comprend 5 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).</p> <p>Ces annexes comprennent 3 feuilles.</p>			
<p>3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:</p> <ul style="list-style-type: none"> I <input checked="" type="checkbox"/> Base du rapport II <input type="checkbox"/> Priorité III <input checked="" type="checkbox"/> Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle IV <input type="checkbox"/> Absence d'unité de l'invention V <input type="checkbox"/> Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration VI <input type="checkbox"/> Certains documents cités VII <input type="checkbox"/> Irrégularités dans la demande internationale VIII <input type="checkbox"/> Observations relatives à la demande internationale 			
Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 23/02/2001		Date d'achèvement du présent rapport 08.11.2001	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465		Fonctionnaire autorisé Masson, P N° de téléphone +49 89 2399 2051	



**RAPPORT D'EXAMEN
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/EP00/07274

I. Base du rapport

1. En ce qui concerne les **éléments** de la demande internationale (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent rapport comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications (règles 70.16 et 70.17))*):

Description, pages:

1-28 version initiale

Revendications, N°:

1-21 reçue(s) avec télécopie du 21/09/2001

Dessins, feuilles:

1/6-6/6 version initiale

2. En ce qui concerne la **langue**, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.

Ces éléments étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: , qui est :

- ☐ la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).
- ☐ la langue de publication de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).
- ☐ la langue de la traduction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou 55.3).

3. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acide aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des séquences :

- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- ☐ déposé avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences Présenté par écrit, a été fournie.

4. Les modifications ont entraîné l'annulation :

**RAPPORT D'EXAMEN
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/EP00/07274

- ☐ de la description, pages :
- ☐ des revendications, n°s :
- ☐ des dessins, feuilles :

5. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport)

6. Observations complémentaires, le cas échéant :

III. Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle

1. La question de savoir si l'objet de l'invention revendiquée semble être nouveau, impliquer une activité inventive (ne pas être évident) ou être susceptible d'application industrielle n'a pas été examinée pour ce qui concerne :

- ☐ l'ensemble de la demande internationale.
- ☒ les revendications n°s 1-21.

parce que :

- ☐ la demande internationale, ou les revendications n°s en question, se rapportent à l'objet suivant, à l'égard duquel l'administration chargée de l'examen préliminaire international n'est pas tenue d'effectuer un examen préliminaire international (*préciser*) :
 - ☐ la description, les revendications ou les dessins (*en indiquer les éléments ci-dessous*), ou les revendications n°s en question ne sont pas claires, de sorte qu'il n'est pas possible de formuler une opinion valable (*préciser*) :
 - ☐ les revendications, ou les revendications n°s en question, ne se fondent pas de façon adéquate sur la description, de sorte qu'il n'est pas possible de formuler une opinion valable.
 - ☒ il n'a pas été établi de rapport de recherche internationale pour les revendications n°s 1-9 en question.
2. Le listage des séquences de nucléotides ou d'acides aminés n'est pas conforme à la norme prévue dans l'annexe C des instructions administratives, de sorte qu'il n'est pas possible d'effectuer un examen préliminaire international significatif:
- ☐ le listage présenté par écrit n'a pas été fourni ou n'est pas conforme à la norme.
 - ☐ le listage sous forme déchiffrable par ordinateur n'a pas été fourni ou n'est pas conforme à la norme.

**RAPPORT D'EXAMEN
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/EP00/07274

Cf III:

Les revendications originelles 1 à 9 ont trait à une composition définie au moyen des paramètres suivants: P1: RMFI; P2: taux de gel; P3: comportement de durcissement sous élongation.

L'utilisation de ces paramètres est considérée dans le présent contexte comme menant à un manque de clarté au sens de l'Article 6 PCT. Il est impossible de comparer les paramètres que le déposant a choisi d'utiliser avec ce qui est révélé dans l'état de la technique. Le manque de clarté qui en découle est tel qu'une recherche significative complète est impossible. Par conséquent, la recherche a été limitée aux structures chimiques des compositions telles que décrites dans les exemples 1 ,3 ,5 et 7.

Les revendications originelles 10 à 22 ont fait l'objet d'une opinion concernant la nouveauté et l'activité inventive.

La nouvelle revendication 1 définit toujours une composition de polyesters à l'aide du paramètre P1. Par conséquent, cette revendication n'a pas fait l'objet d'une recherche complète pour les raisons expliquées ci-dessus et par conséquent aucune opinion ne peut être établie pour ladite revendication. Cette même remarque s'applique aux **nouvelles revendications 2 à 21 qui se réfèrent à la nouvelle revendication 1, comme par exemple les nouvelles revendications 10 à 21**. Par conséquent, aucune opinion n'a été établie pour **ces nouvelles revendications 2 à 21**.

- 29 -

REVENDICATIONS

- 1 - Compositions de polyesters ou de copolyesters aliphatiques thermoplastiques dans lesquels les fonctions esters sont séparées par un enchaînement d'au moins 2 atomes de carbone éventuellement substitués,
5 caractérisées par une valeur de RMFI comprise entre 1,1 et 2,5.
- 2 - Compositions selon la revendication 1, caractérisées en ce qu'elles présentent un taux de gel inférieur ou égal à 0,5 %.
- 3 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, caractérisées en ce qu'elles présentent un comportement de durcissement sous
10 élongation à l'état fondu caractérisé par une augmentation exponentielle de la viscosité élongationnelle en fonction du temps.
- 4 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisées en ce qu'elles comprennent un polyester aliphatique thermoplastique dont la masse moléculaire moyenne en nombre, mesurée par
15 chromatographie par perméation de gel, est supérieure ou égale à 10 000 g/mole.
- 5 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisées en ce qu'elles comprennent un polyester aliphatique thermoplastique dont la masse moléculaire moyenne en nombre, mesurée par chromatographie par perméation de gel, est inférieure ou égale à 200 000 g/mole.
- 20 6 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 4 à 5, caractérisées en ce que le polyester aliphatique thermoplastique consiste en un polymère unique.
- 7 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 4 à 5, caractérisées en ce que le polyester aliphatique thermoplastique résulte du
25 mélange d'au moins deux polyesters aliphatiques thermoplastiques.
- 8 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisées en ce qu'elles comprennent en outre au moins une matière de charge.



- 30 -

9 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisées en ce que les polyesters aliphatiques thermoplastiques sont des polymères de l' ϵ -caprolactone.

5 10 - Procédé de préparation de compositions de polyesters aliphatiques thermoplastiques selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisés en ce qu'on fait réagir en masse fondue dans une extrudeuse, un polyester aliphatique thermoplastique avec un générateur de radicaux en une quantité comprise entre 0,01 et 0,2 % en poids par rapport au polyester aliphatique thermoplastique.

10 11 - Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le générateur de radicaux est introduit dans l'extrudeuse en mélange avec le dioxyde de carbone.

15 12 - Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le générateur de radicaux est introduit dans l'extrudeuse par le biais d'un polyester aliphatique thermoplastique contenant le générateur de radicaux.

13 - Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le générateur de radicaux est introduit dans l'extrudeuse par le biais d'une matière de charge contenant le générateur de radicaux.

20 14 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 13, caractérisé en ce qu'on ajoute au moins une matière de charge.

15 - Utilisation des compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, pour la fabrication de films, de mousses, de flacons ou de produits thermoformés.

25 16 - Films obtenus au départ des compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

17 - Films selon la revendication 16, caractérisés en ce qu'ils sont produits par extrusion soufflage.

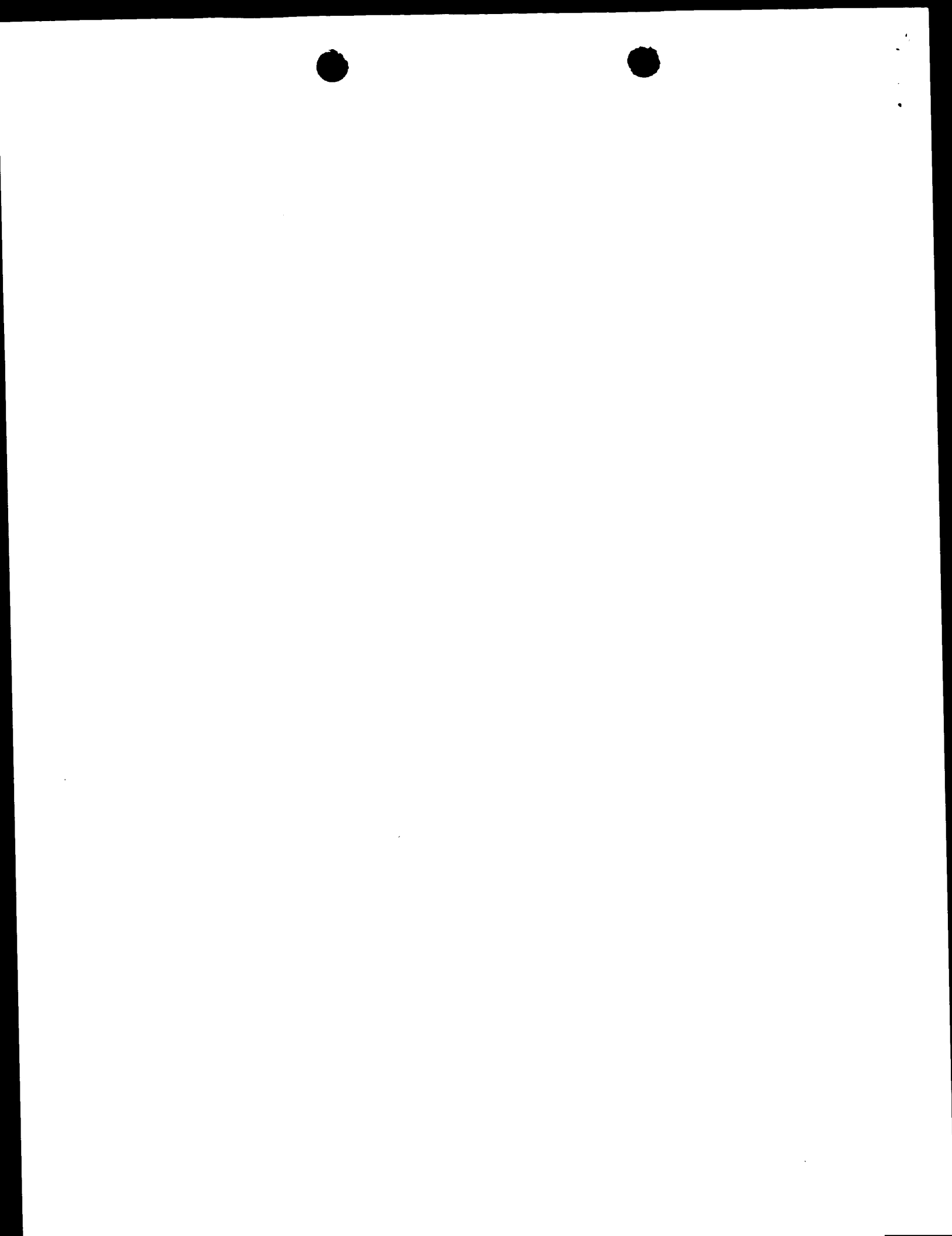
30 18 - Utilisation des films selon l'une quelconque des revendications 16 à 17 pour la fabrication de sacs poubelles, de films pour l'agriculture, de films pour l'emballage, de linéuls, de couches-culottes et de films adhésifs.

- 31 -

19 - Mousses obtenues au départ des compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

20 - Flacons obtenus au départ des compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

5 21 - Produits thermoformés obtenus au départ des compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.



RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

L. demande internationale n°
PCT/EP 00/07274

Cadre I Observations – lorsqu'il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (suite du point 1 de la première feuille)

Conformément à l'article 17.2)a), certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche pour les motifs suivants:

1. ☐ Les revendications n°s
se rapportent à un objet à l'égard duquel l'administration n'est pas tenue de procéder à la recherche, à savoir:
2. ☒ Les revendications n°s 1-9
se rapportent à des parties de la demande internationale qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier:
voir feuille supplémentaire SUITE DES RENSEIGNEMENTS PCT/ISA/210
3. ☐ Les revendications n°s
sont des revendications dépendantes et ne sont pas rédigées conformément aux dispositions de la deuxième et de la troisième phrases de la règle 6.4.a).

Cadre II Observations – lorsqu'il y a absence d'unité de l'invention (suite du point 2 de la première feuille)

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs inventions dans la demande internationale, à savoir:

1. ☐ Comme toutes les taxes additionnelles ont été payées dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale porte sur toutes les revendications pouvant faire l'objet d'une recherche.
2. ☐ Comme toutes les recherches portant sur les revendications qui s'y prêtaient ont pu être effectuées sans effort particulier justifiant une taxe additionnelle, l'administration n'a sollicité le paiement d'aucune taxe de cette nature.
3. ☐ Comme une partie seulement des taxes additionnelles demandées a été payée dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur les revendications pour lesquelles les taxes ont été payées, à savoir les revendications n°s
4. ☐ Aucune taxe additionnelle demandée n'a été payée dans les délais par le déposant. En conséquence, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications; elle est couverte par les revendications n°s

Remarque quant à la réserve

- ☐ Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant.
- ☐ Le paiement des taxes additionnelles n'était assorti d'aucune réserve.

SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR PCT/ISA/ 210

Suite du cadre I.2

Revendications nos.: 1-9

Les revendications 1-9 présentes ont trait à une composition définie au moyen des paramètres suivants: P1: RMFI; P2: taux de gel; P3: comportement de durcissement sous élongation.

L'utilisation de ces paramètres est considérée, dans le présent contexte, comme menant à un manque de clarté au sens de l'Article 6 PCT. Il est impossible de comparer les paramètres que le déposant a choisi d'utiliser avec ce qui est révélé dans l'état de la technique. Le manque de clarté qui en découle est tel qu'une recherche significative complète est impossible. Par conséquent, la recherche a été limitée aux structures chimiques des compositions telles que décrites dans les exemples 1,3,5,7 et dans les revendications 10 à 15 (mélange de polyester aliphatique et de générateur de radicaux) et aux procédés de préparation de ces compositions. Les revendications 1 à 9 n'ont été prise en considération qu'en relation avec ces structures chimiques et ces procédés de préparations.

L'attention du déposant est attirée sur le fait que les revendications, ou des parties de revendications, ayant trait aux inventions pour lesquelles aucun rapport de recherche n'a été établi ne peuvent faire obligatoirement l'objet d'un rapport préliminaire d'examen (Règle 66.1(e) PCT). Le déposant est averti que la ligne de conduite adoptée par l'OEB agissant en qualité d'administration chargée de l'examen préliminaire international est, normalement, de ne pas procéder à un examen préliminaire sur un sujet n'ayant pas fait l'objet d'une recherche. Cette attitude restera inchangée, indépendamment du fait que les revendications aient ou n'aient pas été modifiées, soit après la réception du rapport de recherche, soit pendant une quelconque procédure sous le Chapitre II.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. internationale No
PCT/EP 00/07274

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08K5/14 C08L67/04 //(C08L67/04,67:04)

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08K C08L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 95 18169 A (NESTE OY ; SOEDERGAARD ANDERS (FI); SELIN JOHAN FREDRIK (FI); NIEMI) 6 juillet 1995 (1995-07-06) page 1, ligne 1 -page 7, ligne 6; revendications 1-22	1-22
X	CAVALLARO P ET AL: "REACTIVE BLENDING OF BIOAFFINE POLYESTERS THROUGH FREE-RADICAL PROCESSES" ANGEWANDTE MAKROMOLEKULARE CHEMIE. APPLIED MACROMOLECULAR CHEMISTRY AND PHYSICS, DE, WILEY VCH, WEINHEIM, vol. 210, 1 août 1993 (1993-08-01), pages 129-141, XP000396026 ISSN: 0003-3146 abrégé	1-5, 7, 10

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

21 novembre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

08.12.2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Decocker, L

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No

PCT/EP 00/07274

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 798 435 A (BROSCH ANDREA LEE ET AL) 25 août 1998 (1998-08-25) revendications 1,13	1,10
A	EP 0 443 270 A (MINNESOTA MINING & MFG) 28 août 1991 (1991-08-28) page 3, ligne 31 - ligne 45; revendications 1-10	1-16

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem: Internationale No

PCT/EP 00/07274

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9518169 A	06-07-1995	FI 935964 A	01-07-1995
		FI 945264 A, B,	01-07-1995
		AT 177768 T	15-04-1999
		DE 69417265 D	22-04-1999
		DE 69417265 T	05-08-1999
		DK 737219 T	11-10-1999
		EP 0737219 A	16-10-1996
		ES 2128704 T	16-05-1999
		GR 3030372 T	30-09-1999
		NO 962751 A	26-08-1996
US 5798435 A	25-08-1998	US 5594095 A	14-01-1997
		US 5359026 A	25-10-1994
		US 5998552 A	07-12-1999
		AU 684303 B	11-12-1997
		AU 7516294 A	28-02-1995
		BR 9407212 A	17-09-1996
		CA 2168041 A	09-02-1995
		EP 0711314 A	15-05-1996
		FI 960433 A	30-01-1996
		JP 9501456 T	10-02-1997
		NZ 271513 A	26-05-1997
		WO 9504097 A	09-02-1995
EP 0443270 A	28-08-1991	US 5066231 A	19-11-1991
		AU 637449 B	27-05-1993
		AU 6985891 A	29-08-1991
		CA 2034165 A	24-08-1991
		JP 4216858 A	06-08-1992
		US 5753781 A	19-05-1998

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
1 février 2001 (01.02.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale

WO 01/07512 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷: C08K 5/14,
C08L 67/04 // (C08L 67/04, 67:04)

(21) Numéro de la demande internationale:
PCT/EP00/07274

(22) Date de dépôt international: 25 juillet 2000 (25.07.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:
9900510 27 juillet 1999 (27.07.1999) BE

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): SOLVAY
(SOCIÉTÉ ANONYME) [BE/BE]; 33, rue du Prince Al-
bert, B-1050 Bruxelles (BE).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): CLAEYS,
Ivan [BE/BE]; L. Van Beethovenlaan 7, B-3191 Boort-
meerbeek (BE). WAUTIER, Henri [BE/BE]; 19, rue Louis
Catala, B-7090 Braine-Le-Comte (BE). MANFREDI,
Dino [BE/BE]; Wittebroodhof 30, B-9052 Zwijnaarde
(BE).

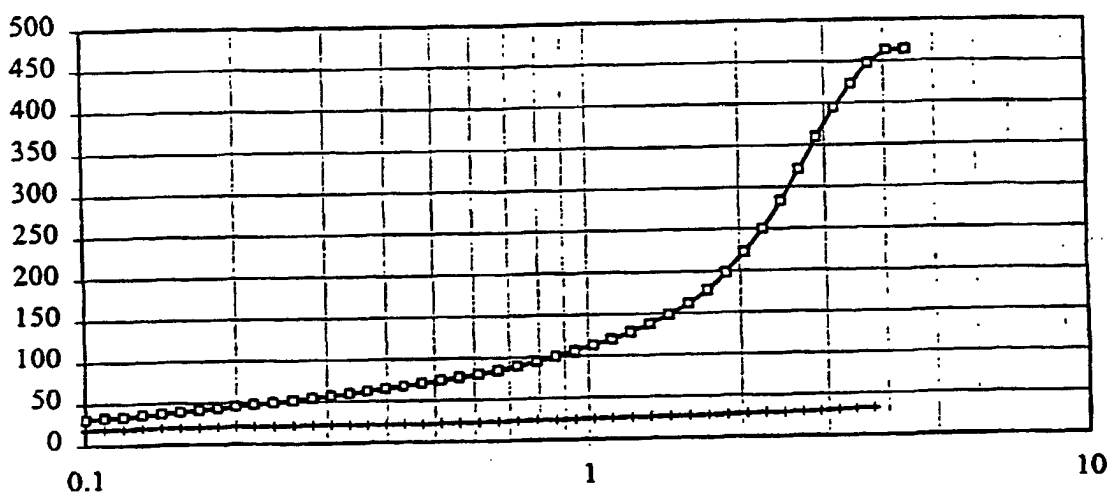
(74) Mandataires: DUFRASNE, Eugène etc.; Solvay (Société
Anonyme), Département de la Propriété Intellectuelle, 310,
rue de Ransbeek, B-1120 Bruxelles (BE).

(81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE,
DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: THERMOPLASTIC ALIPHATIC POLYESTER COMPOSITIONS, PREPARATION METHOD AND USES
THEREOF

(54) Titre: COMPOSITIONS DE POLYESTERS ALIPHATIQUES THERMOPLASTIQUES, PROCÉDE POUR LEUR PREPA-
RATION ET UTILISATION DE CELLES-CI



(57) Abstract: The invention concerns thermoplastic aliphatic polyester compositions characterised by a melt flow index ratio (RMFI) ranging between 1.1 and 2.5. The invention also concerns a method for preparing said compositions which are used for making films, foams, flasks or thermoformed products. The resulting films obtained from said compositions are used for making litter bags, films for agricultural use, packaging films, shrouds, diaper drawers and adhesive films.

(57) Abrégé: Compositions de polyesters aliphatiques thermoplastiques caractérisées par une valeur de RMFI comprise entre 1,1 et 2,5. Procédé de préparation de ces compositions qui sont utilisées pour la fabrication de films, de mousses, de flacons ou de produits thermoformés. Les films obtenus au départ de ces compositions sont utilisés pour la fabrication de sacs poubelles, de films pour l'agriculture, de films pour l'emballage, de linéuls, de couches-culottes et de films adhésifs.

WO 01/07512 A1



NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

- (84) États désignés (*régional*): brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

- Avec rapport de recherche internationale.
- Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

Compositions de polyesters aliphatiques thermoplastiques, procédé pour leur
préparation et utilisation de celles-ci

L'invention concerne des compositions de polyesters aliphatiques thermoplastiques, un procédé pour leur préparation, leur utilisation pour la fabrication de films, de mousses, de flacons ou de produits thermoformés, les films, mousses, flacons et produits thermoformés obtenus et l'utilisation des
5 films obtenus.

Les polyesters aliphatiques thermoplastiques et en particulier les polymères de l' ϵ -caprolactone, ont un grand nombre de propriétés désirables, incluant une bonne biodégradabilité et une bonne résistance à la traction. Ces propriétés rendent les polyesters aliphatiques thermoplastiques et en particulier les
10 polymères de l' ϵ -caprolactone, particulièrement attractifs dans l'industrie des polymères.

Pour beaucoup d'applications potentielles des polyesters aliphatiques thermoplastiques, et en particulier des polymères de l' ϵ -caprolactone, il est néanmoins nécessaire que ces polymères se caractérisent par un comportement
15 de durcissement sous élongation à l'état fondu. On peut citer parmi ces applications, les films utilisés par exemple pour la réalisation de sacs poubelles, de films pour l'agriculture, de films pour l'emballage, de linuels, de couches-culottes ou de films adhésifs ; les mousses, les flacons et les produits thermoformés dont par exemple les pots pour jeunes plantes.

20 Malheureusement, les polyesters thermoplastiques et en particulier les polymères de l' ϵ -caprolactone, ne présentent pas de manière naturelle ce comportement de durcissement sous élongation à l'état fondu.

Il est connu d'augmenter la thermorésistance des polymères de l' ϵ -caprolactone en provoquant leur réticulation par réaction avec des peroxydes organiques ou par irradiation avec des rayonnements gamma. Néanmoins, dans
25 ces cas, les polymères obtenus se caractérisent par un taux de gel (taux de polymères insolubles) très élevé ayant pour conséquence l'apparition de zones hétérogènes dans les films qu'ils forment et dès lors une mauvaise qualité de surface de ces films. Par ailleurs, on constate très souvent une crevaision de la
30 bulle que l'on obtient lors du soufflage, rendant impossible l'obtention d'un film.

Par ailleurs, il est aussi connu d'ajouter de l'amidon aux polymères de l' ϵ -caprolactone pour que les compositions obtenues présentent les propriétés requises pour donner lieu à la fabrication de films (C. Bastioli, Macromol. Symp., 135, 193-204 (1998)). Malheureusement, les polymères d' ϵ -caprolactone
5 présents dans ces compositions se caractérisent de manière désavantageuse par une vitesse de cristallisation trop faible, lorsque la température extérieure est trop élevée, que pour assurer un rendement de production suffisant des films formés.

La présente invention a pour objet des compositions de polyesters aliphatiques thermoplastiques, en particulier de polymères de l' ϵ -caprolactone,
10 qui ne présentent pas les inconvénients précités.

La présente invention a également pour objet un procédé de préparation de ces compositions.

L'invention a également pour objet l'utilisation de ces compositions pour la fabrication de films, de mousses, de flacons ou de produits thermoformés ainsi
15 que les films, mousses, flacons et produits thermoformés obtenus et l'utilisation des films obtenus pour fabriquer des sacs poubelles, des films pour l'agriculture, des films pour l'emballage, des linéols, des couches-culottes et des films adhésifs.

A cet effet, l'invention concerne tout d'abord des compositions de polyesters aliphatiques thermoplastiques caractérisées par une valeur de RMFI comprise entre 1,1 et 2,5.

Par RMFI, on entend désigner, aux fins de la présente invention, le rapport entre deux MFI mesurés à la même température, à savoir le rapport entre le MFI_{8/2} obtenu avec une filière cylindrique (hauteur 8 mm +/- 0,025, diamètre
25 2,095 mm +/- 0,003) et le MFI_{0,3/1} obtenu avec une filière conique telle que représentée à la figure 1. La filière conique est caractérisée par un angle du cône de 60° +/- 0,5, un diamètre extérieur de 9,48 mm, un diamètre intérieur de 1,0 mm +/- 0,025, une hauteur totale de 2,55 mm +/- 0,025 et une hauteur de la section cylindrique de 0,3 mm +/- 0,025.

Les deux MFI sont obtenus en mesurant la quantité de polymère passant au travers d'une filière calibrée, dont les caractéristiques sont reprises ci-dessus, sous un poids de 5 kg et à une même température. La température de mesure est en général supérieure de 20 à 40 °C à la température de fusion du polyester aliphatique thermoplastique, en particulier supérieure de 20 à 40 °C à la
35 température de fusion des polymères de l' ϵ -caprolactone. De préférence, la température de mesure est supérieure de 40 °C à la température de fusion du

polyester aliphatique thermoplastique, en particulier supérieure de 40 °C à la température de fusion des polymères de l' ϵ -caprolactone. La température de mesure est habituellement de 100 °C pour les homopolymères de l' ϵ -caprolactone. Les MFI s'expriment en dg/min.

5 La valeur du RMFI est une indication du taux de branchements dans les compositions selon l'invention. Une valeur de RMFI comprise entre 1,1 et 2,5 correspond généralement à un taux de branchements faible mais non nul.

Les compositions selon l'invention se caractérisent habituellement par une valeur de RMFI supérieure ou égale à 1,1, de préférence supérieure ou égale à 10 1,2, de manière particulièrement préférée supérieure ou égale à 1,3.

Les compositions selon l'invention se caractérisent habituellement par une valeur de RMFI inférieure ou égale à 2,5, de préférence inférieure ou égale à 2, de manière particulièrement préférée inférieure ou égale à 1,8.

15 Les compositions selon l'invention présentent également un taux de gel inférieur ou égal à 0,5 %.

Par taux de gel, on entend désigner, aux fins de la présente invention, le taux de polymères insolubles dans le chloroforme extraits au moyen d'un soxhlet après 8 heures.

20 Les compositions selon l'invention se caractérisent habituellement par un taux de gel inférieur ou égal à 0,5 %, de préférence égal à zéro.

Les compositions selon l'invention présentent également un comportement de durcissement sous élongation à l'état fondu caractérisé par une augmentation exponentielle de la viscosité élongationnelle en fonction du temps.

25 Par viscosité élongationnelle, on entend désigner la viscosité élongationnelle telle que déterminée au moyen d'un rhéomètre, à une température supérieure de 20 à 40 °C à la température de fusion du polyester aliphatique thermoplastique, en particulier à une température supérieure de 20 à 40 °C à la température de fusion des polymères de l' ϵ -caprolactone (la température est habituellement de 80 °C pour les homopolymères de l' ϵ -caprolactone), pour un gradient d'élongation de 1 s⁻¹, sur un échantillon obtenu 30 par extrusion et soumis à une relaxation des contraintes internes avant les mesures.

35 Les compositions selon l'invention se caractérisent de plus en ce que le point d'inflexion correspondant à l'augmentation exponentielle de la viscosité élongationnelle en fonction du temps est en général inférieur à 3 secondes, de préférence inférieur à 2 secondes.

Par polyesters aliphatiques thermoplastiques, on entend désigner, aux fins de la présente invention, les polyesters et copolyesters aliphatiques dans lesquels les fonctions ester sont séparées par un enchaînement d'au moins 2 atomes de carbone, éventuellement substitués.

5 A titre de tels polyesters ou copolyesters, on peut notamment citer ceux dérivés des hydroxyalcanoates, en particulier du 3-hydroxybutyrate, du 3-hydroxyvalérate et du 3-hydroxypropionate, mais aussi le polybutylène succinate et les polymères de l' ϵ -caprolactone.

Les polymères de l' ϵ -caprolactone sont tout particulièrement préférés.

10 Les polyesters aliphatiques thermoplastiques des compositions selon l'invention sont donc de préférence des polymères de l' ϵ -caprolactone.

Par polymères de l' ϵ -caprolactone, on entend désigner aussi bien les homopolymères de l' ϵ -caprolactone que les copolymères à teneur prépondérante en ϵ -caprolactone, par exemple au moins 50 % en poids, avec d'autres
15 monomères, de préférence avec d'autres lactones cycliques. Parmi ces lactones cycliques, on peut citer par exemple la β -propiolactone, la γ -butyrolactone, la δ -valérolactone, la 1,4-dioxane-2-one, la 1,4-dioxépane-2-one, la 1,5-dioxépane-2-one, le glycolide (1,4-dioxane-2,5-dione) et leurs dérivés substitués ainsi que le L-lactide, le D-lactide, le DL-lactide.

20 Les polymères de l' ϵ -caprolactone sont de préférence des homopolymères de l' ϵ -caprolactone.

Les compositions de polyesters aliphatiques thermoplastiques, en particulier de polymères de l' ϵ -caprolactone, se caractérisent également généralement par une relation quasi linéaire (absence d'un plateau Newtonien)
25 entre la viscosité dynamique et la fréquence lorsque celles-ci sont portées en graphique logarithmique.

La viscosité dynamique est habituellement mesurée à une température supérieure de 20 à 40 °C à la température de fusion du polyester aliphatique thermoplastique, en particulier à une température supérieure de 20 à 40 °C à la
30 température de fusion des polymères de l' ϵ -caprolactone (la température est habituellement de 80 °C pour les homopolymères de l' ϵ -caprolactone), entre 0,1 et 100 rad/s, au moyen d'un rhéogoniomètre à déformation imposée sur un échantillon d'un diamètre de 25 mm et d'une épaisseur de 2 mm coupé dans une plaque pressée, placé entre deux plateaux parallèles et soumis à une déformation.

35 Les compositions selon l'invention se caractérisent en outre habituellement par une valeur de $\tan \delta$, à une température supérieure de 20 à 40 °C à la

température de fusion du polyester aliphatique thermoplastique, en particulier à une température supérieure de 20 à 40 °C à la température de fusion des polymères de l' ϵ -caprolactone (la température est en général de 80 °C pour les homopolymères de l' ϵ -caprolactone) et 0,1 rad/sec, inférieure ou égale à 5, de préférence inférieure ou égale à 2,5.

Par $\tan \delta$, on entend désigner, aux fins de la présente invention, le rapport entre le module de perte G'' et le module élastique G' , mesurés à une même température supérieure de 20 à 40 °C à la température de fusion du polyester aliphatique thermoplastique, en particulier à une même température supérieure de 20 à 40 °C à la température de fusion des polymères de l' ϵ -caprolactone (la température est en général de 80 °C pour les homopolymères de l' ϵ -caprolactone), au moyen d'un rhéogoniomètre à déformation imposée sur un échantillon, placé entre 2 plateaux parallèles et soumis à une déformation, d'un diamètre de 25 mm et d'une épaisseur de 2 mm, coupé dans un plaque pressée.

Les compositions selon l'invention se caractérisent en outre habituellement par une cristallisation plus rapide que les compositions correspondantes caractérisées par une valeur de RMFI comprise entre 0,85 et 1,05.

Ainsi, les compositions selon l'invention présentent habituellement une température de cristallisation, mesurée par analyse thermique différentielle, au premier passage de refroidissement, après avoir effacer l'histoire thermique de celles-ci et avec une vitesse de balayage de 10 °K/min, au moins 1 °C plus élevée que celle des compositions correspondantes caractérisées par une valeur de RMFI comprise entre 0,85 et 1,05.

Par compositions correspondantes caractérisées par une valeur de RMFI comprise entre 0,85 et 1,05, on entend désigner, aux fins de la présente invention, les compositions correspondant à tout point de vue aux compositions selon l'invention, mais qui se caractérisent par une valeur de RMFI comprise entre 0,85 et 1,05. Une telle valeur de RMFI comprise entre 0,85 et 1,05 correspond généralement à un taux de branchement nul.

De façon alternative, la cinétique de cristallisation peut être mise en évidence par des mesures de la viscosité dynamique en fonction du temps, pour une fréquence de déformation et un traitement thermique donnés. Les compositions selon l'invention présentent ainsi une vitesse de cristallisation telle que le rapport entre cette vitesse de cristallisation et la vitesse de cristallisation des compositions correspondantes caractérisées par une valeur de RMFI comprise entre 0,85 et 1,05, mesurées à la même température, est supérieur à 1.

Par vitesse de cristallisation, on entend désigner, aux fins de la présente invention, la vitesse à laquelle les cristaux croissent dans les compositions selon l'invention.

La vitesse de cristallisation peut être déterminée au moyen d'un
5 rhéogoniomètre à déformation imposée. Des mesures de la viscosité dynamique en fonction du temps, pour une fréquence de déformation donnée, sont réalisées sur un échantillon soumis à un traitement thermique déterminé de manière à
10 suivre l'évolution de cette propriété rhéologique tout au long du processus de cristallisation. La pente de la courbe observée lorsque la viscosité dynamique augmente lors de la cristallisation est une mesure de la vitesse de cristallisation.

Les compositions selon l'invention présentent de préférence une vitesse de cristallisation telle que le rapport entre cette vitesse de cristallisation et la vitesse
15 de cristallisation des compositions correspondantes caractérisées par une valeur de RMFI comprise entre 0,85 et 1,05, mesurées à la même température, est supérieur à 1,25, de manière particulièrement préférée supérieur à 1,5.

Les compositions selon l'invention présentent également un temps d'induction pour la cristallisation tel que le rapport entre ce temps d'induction et
20 le temps d'induction des compositions correspondantes caractérisées par une valeur de RMFI comprise entre 0,85 et 1,05, mesurés à la même température, est inférieur à 1.

Par temps d'induction pour la cristallisation, on entend désigner, aux fins de la présente invention, le temps nécessaire pour que la nucléation se produise dans les compositions selon l'invention.

Le temps d'induction pour la cristallisation correspond au temps pendant
25 lequel la viscosité dynamique reste constante avant d'augmenter significativement lors des mesures de viscosité dynamique en fonction du temps explicitées ci-dessus.

Les compositions selon l'invention présentent de préférence un temps d'induction pour la cristallisation tel que le rapport entre ce temps d'induction et
30 le temps d'induction des compositions correspondantes caractérisées par une valeur de RMFI comprise entre 0,85 et 1,05, mesurés à la même température, est inférieur à 0,85, de manière particulièrement préférée inférieur à 0,7.

Les compositions selon l'invention comprennent de préférence un polyester aliphatique thermoplastique, en particulier un polymère de
35 l' ϵ -caprolactone, dont la masse moléculaire moyenne en nombre, mesurée par chromatographie par perméation de gel, est supérieure ou égale à 10 000 g/mole.

La masse moléculaire moyenne en nombre du polyester aliphatique thermoplastique, en particulier du polymère de l' ϵ -caprolactone, est de préférence supérieure ou égale à 10 000, de manière particulièrement préférée supérieure ou égale à 25 000, de manière tout particulièrement préférée
5 supérieure ou égale à 40 000 g/mole.

De préférence, les compositions selon l'invention comprennent un polyester aliphatique thermoplastique, en particulier un polymère de l' ϵ -caprolactone, dont la masse moléculaire moyenne en nombre, mesurée par chromatographie par perméation de gel, est inférieure ou égale à 200 000 g/mole.

10 La masse moléculaire moyenne en nombre du polyester aliphatique thermoplastique, en particulier du polymère de l' ϵ -caprolactone, est de préférence inférieure ou égale à 200 000, de manière particulièrement préférée inférieure ou égale à 175 000, de manière tout particulièrement préférée inférieure ou égale à 150 000 g/mole.

15 Par masse moléculaire moyenne en nombre mesurée par chromatographie par perméation de gel, on entend désigner la masse moléculaire moyenne en nombre mesurée par chromatographie par perméation de gel, au moyen d'une colonne de type Polymer Laboratories Mix-C et d'un réfractomètre de type Waters Differential Refractometer R401. La concentration de l'échantillon est de
20 20 mg/ml et le débit de 1 ml/min. Les standards utilisés sont des standards polystyrène. Dans le cas particulier des polymères de l' ϵ -caprolactone, le solvant utilisé est le chloroforme et le facteur de conversion utilisé est de 0,6.

Le polyester aliphatique thermoplastique, en particulier le polymère de l' ϵ -caprolactone, des compositions selon l'invention consiste généralement en un
25 polymère unique.

Le polyester aliphatique thermoplastique des compositions selon l'invention peut également résulter du mélange d'au moins deux polyesters aliphatiques thermoplastiques. En particulier, le polymère de l' ϵ -caprolactone des compositions selon l'invention peut également résulter du mélange d'au
30 moins deux polymères de l' ϵ -caprolactone.

Le polyester aliphatique thermoplastique, en particulier le polymère de l' ϵ -caprolactone, peut résulter du mélange d'au moins deux polyesters aliphatiques thermoplastiques, en particulier d'au moins deux polymères de l' ϵ -caprolactone, de masses moléculaires moyennes en nombre différentes mais
35 telles que le polyester aliphatique thermoplastique, en particulier le polymère de

l' ϵ -caprolactone, des compositions selon l'invention se caractérise par une masse moléculaire moyenne en nombre telle que définie ci-dessus.

De préférence, le polyester aliphatique thermoplastique, en particulier le polymère de l' ϵ -caprolactone, des compositions selon l'invention résulte du mélange de 0,1 à 99,9 % en poids de la quantité totale de polymères, d'un polyester aliphatique thermoplastique, en particulier d'un polymère de l' ϵ -caprolactone, de faible masse moléculaire et de 99,9 à 0,1 % en poids de la quantité totale de polymères, d'un polyester aliphatique thermoplastique, en particulier d'un polymère de l' ϵ -caprolactone, de masse moléculaire élevée.

De manière particulièrement préférée, le polyester aliphatique thermoplastique, en particulier le polymère de l' ϵ -caprolactone, des compositions selon l'invention résulte du mélange de 0,1 à 80 % en poids de la quantité totale de polymères, d'un polyester aliphatique thermoplastique, en particulier d'un polymère de l' ϵ -caprolactone, de faible masse moléculaire et de 99,9 à 20 % en poids de la quantité totale de polymères, d'un polyester aliphatique thermoplastique, en particulier d'un polymère de l' ϵ -caprolactone, de masse moléculaire élevée.

De manière tout particulièrement préférée, le polyester aliphatique thermoplastique, en particulier le polymère de l' ϵ -caprolactone, des compositions selon l'invention résulte du mélange de 0,1 à 70 % en poids de la quantité totale de polymères, d'un polyester aliphatique thermoplastique, en particulier d'un polymère de l' ϵ -caprolactone, de faible masse moléculaire et de 99,9 à 30 % en poids de la quantité totale de polymères, d'un polyester aliphatique thermoplastique, en particulier d'un polymère de l' ϵ -caprolactone, de masse moléculaire élevée.

De manière vraiment préférée, le polyester aliphatique thermoplastique, en particulier le polymère de l' ϵ -caprolactone, des compositions selon l'invention résulte du mélange de 10 à 60 % en poids de la quantité totale de polymères, d'un polyester aliphatique thermoplastique, en particulier d'un polymère de l' ϵ -caprolactone, de faible masse moléculaire et de 90 à 40 % en poids de la quantité totale de polymères, d'un polyester aliphatique thermoplastique, en particulier d'un polymère de l' ϵ -caprolactone, de masse moléculaire élevée.

Le polyester aliphatique thermoplastique, en particulier le polymère de l' ϵ -caprolactone, de faible masse moléculaire a habituellement une masse moléculaire moyenne en nombre, mesurée par chromatographie par perméation de gel, supérieure ou égale à 10 000 g/mole et inférieure ou égale à 60 000

g/mole et le polyester aliphatique thermoplastique, en particulier le polymère de l' ϵ -caprolactone, de masse moléculaire élevée a habituellement une masse moléculaire moyenne en nombre, mesurée par chromatographie par perméation de gel, supérieure à 60 000 g/mole et inférieure ou égale à 200 000 g/mole.

- 5 Le polyester aliphatique thermoplastique, en particulier le polymère de l' ϵ -caprolactone, de faible masse moléculaire a habituellement une masse moléculaire moyenne en nombre, mesurée par chromatographie par perméation de gel, inférieure ou égale à 60 000 g/mole.

- 10 Le polyester aliphatique thermoplastique, en particulier le polymère de l' ϵ -caprolactone, de faible masse moléculaire a habituellement une masse moléculaire moyenne en nombre, mesurée par chromatographie par perméation de gel, supérieure ou égale à 10 000, de préférence supérieure ou égale à 25 000, de manière particulièrement préférée supérieure ou égale à 40 000 g/mole.

- 15 Le polyester aliphatique thermoplastique, en particulier le polymère de l' ϵ -caprolactone, de masse moléculaire élevée a habituellement une masse moléculaire moyenne en nombre, mesurée par chromatographie par perméation de gel, supérieure à 60 000 g/mole.

- 20 Le polyester aliphatique thermoplastique, en particulier le polymère de l' ϵ -caprolactone, de masse moléculaire élevée a habituellement une masse moléculaire moyenne en nombre mesurée par chromatographie par perméation de gel inférieure ou égale à 200 000, de préférence inférieure ou égale à 175 000, de manière particulièrement préférée inférieure ou égale à 150 000 g/mole.

- 25 Les compositions selon l'invention peuvent en outre comprendre une certaine quantité d'autres polymères biodégradables tels que par exemple l'acide polylactique, l'amidon natif ou thermoplastique et la cellulose modifiée ou non modifiée.

- 30 Les compositions selon l'invention peuvent en outre comprendre un ou plusieurs additifs usuels des polyesters aliphatiques thermoplastiques, en particulier des polymères de l' ϵ -caprolactone, tels que par exemple des agents stabilisants, des additifs anti-oxydants, des agents antistatiques, des colorants organiques ou minéraux, des agents anti-blocking, des agents nucléants et des matières de charge, etc.

De préférence, les compositions selon l'invention comprennent en outre au moins une matière de charge.

- 35 Toute matière de charge habituelle des polyesters aliphatiques thermoplastiques, en particulier des polymères de l' ϵ -caprolactone, peut être

utilisée. Parmi celles-ci, on peut citer par exemple les noirs de carbone neutres ou basiques, les oxydes métalliques (en particulier l'oxyde de fer), la silice, le kaolin, le mica, le talc, les zéolites, les fibres de verre, les fibres-naturelles (lin, bois, sisal), les matières de charge biodégradables (papier recyclé, amidon natif) et le carbonate de calcium. Les matières de charge peuvent également être traitées en surface pour faciliter leur dispersion dans les compositions selon l'invention.

Une matière de charges particulièrement préférée est le carbonate de calcium.

Les compositions selon l'invention comprennent habituellement jusqu'à 80 % en poids, de préférence jusqu'à 60 % en poids, de manière particulièrement préférée jusqu'à 50 % en poids, de manière tout particulièrement préférée jusqu'à 40 % en poids d'au moins une matière de charge.

Les compositions selon l'invention peuvent aussi comprendre également au moins un agent stabilisant.

Tout les agents stabilisants des polyesters aliphatiques thermoplastiques, en particulier des polymères de l' ϵ -caprolactone, peuvent être utilisés. Des agents stabilisants particulièrement préférés sont les composés comprenant un groupement phénol stériquement encombré, les composés phosphorés et leurs mélanges. Il s'agit par exemple de composés, tels que le 1,3,5-triméthyl-2,4,6-tris(3,5-t-butyl-4-hydroxybenzyl)benzène, le pentaérythrityle tétrakis-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphénylpropionate), le tris-(2,4-di-t-butylphényl)phosphite ou le mélange de pentaérythrityle tétrakis-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphénylpropionate) et de tris-(2,4-di-t-butylphényl)phosphite, de préférence en quantités égales. Un agent stabilisant qui convient bien est le 1,3,5-triméthyl-2,4,6-tris(3,5-t-butyl-4-hydroxybenzyl)benzène.

Les compositions selon l'invention peuvent être obtenues par n'importe quel procédé. De bons résultats sont obtenus si elles sont préparées au moyen du procédé selon l'invention.

L'invention concerne également un procédé de préparation de compositions de polyesters aliphatiques thermoplastiques selon lequel on fait réagir en masse fondue dans une extrudeuse, un polyester aliphatique thermoplastique avec un générateur de radicaux en une quantité comprise entre 0,01 et 0,2 % en poids par rapport au polyester aliphatique thermoplastique.

Les polyesters aliphatiques thermoplastiques sont définis ci-dessus et sont de préférence des polymères de l' ϵ -caprolactone.

Le générateur de radicaux est en général mis en œuvre dans le procédé selon l'invention en une quantité suffisante pour permettre la réaction entre le générateur de radicaux et le polyester aliphatique thermoplastique, en particulier le polymère de l' ϵ -caprolactone. Par ailleurs, il est souhaitable que la quantité ne
5 dépasse pas la quantité nécessaire car tout excès de générateur de radicaux peut entraîner une réticulation des polymères présents.

La quantité de générateur de radicaux est généralement comprise entre 0,01 et 0,2 % en poids par rapport au polyester aliphatique thermoplastique, en particulier par rapport au polymère de l' ϵ -caprolactone.

10 La quantité est habituellement au moins égale à 0,01, de préférence au moins égale à 0,025, de manière particulièrement préférée d'au moins 0,05 % en poids par rapport au polyester aliphatique thermoplastique, en particulier par rapport au polymère de l' ϵ -caprolactone. En général, la quantité est d'au plus 0,2, de préférence elle est d'au plus 0,15, de manière particulièrement préférée elle
15 est d'au plus 0,125 % en poids par rapport au polyester aliphatique thermoplastique, en particulier par rapport au polymère de l' ϵ -caprolactone.

A titre de générateur de radicaux, on utilise de préférence un peroxyde organique, et plus particulièrement un alkylperoxyde. Parmi ceux-ci, on peut citer le peroxyde de t-butylcumyle, le 1,3-di(2-t-butylperoxyisopropyl)benzène,
20 le 2,5-diméthyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexane, le di(t-butyl)peroxyde et le 2,5-diméthyl-2,5-di(t-butylperoxy)-3-hexyne. Le 2,5-diméthyl-2,5-di-t-butylperoxy-hexane (DHBP) est particulièrement préféré.

Le générateur de radicaux peut être introduit de quelque manière que ce soit pour autant qu'il soit introduit de manière continue dans le temps et qu'il
25 soit bien dispersé dans la matière en fusion. Ainsi, par exemple, le générateur de radicaux peut être introduit par pulvérisation par exemple au moyen d'un injecteur de type spray ou d'un vaporisateur.

De préférence, le générateur de radicaux est introduit dans l'extrudeuse en mélange avec le dioxyde de carbone, par le biais d'un polyester aliphatique
30 thermoplastique le contenant ou par le biais d'une matière de charge le contenant.

Selon un premier mode préféré de l'invention, le générateur de radicaux est introduit dans l'extrudeuse en mélange avec le dioxyde de carbone. Tout dispositif permettant le mélange du générateur de radicaux et du dioxyde de
35 carbone et l'introduction de ce mélange dans l'extrudeuse peut être utilisé à cette

fin. Selon les conditions de température et de pression, le dioxyde de carbone peut être à l'état liquide, gazeux ou supercritique.

Selon un deuxième mode préféré de l'invention, le générateur de radicaux est introduit dans l'extrudeuse par le biais d'un polyester aliphatique thermoplastique, de préférence un polymère de l' ϵ -caprolactone, contenant le

5 générateur de radicaux.

Selon une première variante, le générateur de radicaux, de préférence le DHBP, est introduit dans l'extrudeuse sous la forme d'un mélange d'un polyester aliphatique thermoplastique, de préférence d'un polymère de l' ϵ -caprolactone, à l'état solide avec le générateur de radicaux, de préférence le

10 DHBP, également à l'état solide. De manière particulièrement préférée, le polymère de l' ϵ -caprolactone se présente sous la forme d'une poudre dont les particules ont une taille inférieure ou égale à 100 μ m. De manière particulièrement préférée, le DHBP se présente sous la forme d'une poudre de

15 talc imprégnée avec le DHBP.

Selon une seconde variante, le générateur de radicaux, de préférence le DHBP, est introduit dans l'extrudeuse par le biais d'un polyester aliphatique thermoplastique, de préférence un polymère de l' ϵ -caprolactone, préalablement imprégné avec le générateur de radicaux, de préférence le DHBP, lors d'un

20 prétraitement.

Selon un troisième mode préféré de l'invention, le générateur de radicaux est introduit dans l'extrudeuse par le biais d'une matière de charge contenant le générateur de radicaux. De manière particulièrement préférée, le DHBP est introduit sous la forme d'un mélange de carbonate de calcium à l'état solide et de

25 DHBP à l'état solide, par exemple sous la forme d'une poudre de talc imprégnée avec le DHBP.

Par réaction en masse fondue, on entend désigner aux fins de la présente invention, toute réaction en l'absence substantielle de solvant ou de diluant et à une température au moins égale à la température de fusion des polyesters

30 aliphatiques thermoplastiques, en particulier des polymères de l' ϵ -caprolactone.

Par extrudeuse, on entend désigner tout dispositif continu comprenant au moins une zone d'alimentation et, à sa sortie, une zone d'évacuation précédée d'une zone de compression, cette dernière forçant la masse fondue à passer au travers de la zone d'évacuation. La zone d'évacuation peut en outre être suivie

35 d'un dispositif de granulation ou d'un dispositif donnant à la matière extrudée une forme profilée, telle qu'un film ou une paraison de flacon. Avantageusement, il

sera fait appel à des extrudeuses connues basées sur le travail de deux vis, qu'elles soient co- ou contra-rotatives.

De préférence, l'extrudeuse utilisée dans le procédé selon la présente invention est aménagée de manière à ce qu'elle comprenne successivement une zone d'alimentation, une zone de fusion de la matière, une zone
5 d'homogénéisation, une zone de réaction, facultativement une zone d'introduction d'additifs, facultativement une zone de dégazage et une zone d'évacuation précédée d'une zone de compression. Chacune de ces zones a une fonction bien spécifique et se trouve à une température bien spécifique.

10 La zone d'alimentation a pour fonction d'assurer l'alimentation du ou des polymères. Elle se trouve habituellement à une température inférieure ou égale à 20 °C.

La zone de fusion de la matière a pour fonction d'assurer la mise en fusion de la matière.

15 La zone d'homogénéisation a pour fonction d'homogénéiser la matière en fusion.

La zone de réaction a pour fonction d'assurer la réaction.

La température dans la zone de fusion et dans la zone d'homogénéisation de la matière est habituellement supérieure ou égale à la température de fusion
20 du polymère et inférieure ou égale à la température à laquelle le temps de demi-vie du générateur de radicaux est dix fois supérieur au temps de résidence de la matière dans la zone.

La température dans la zone de réaction est habituellement supérieure ou égale à la température à laquelle le temps de demi-vie du générateur de radicaux
25 est inférieur ou égal au temps de séjour de la matière dans cette zone.

La zone d'introduction d'additifs, a pour fonction d'assurer l'introduction d'additifs lorsque ceux-ci sont ajoutés. La température de cette zone est habituellement la même que celle de la zone de réaction ou est légèrement plus élevée.

30 La zone de dégazage a pour fonction de permettre l'élimination des produits de décomposition volatils du générateur de radicaux. La température de cette zone est la habituellement même que celle de la zone de réaction ou est légèrement inférieure.

La zone de compression a pour fonction de compresser la matière afin de la
35 forcer au travers de la zone d'évacuation. La température dans la zone de compression est habituellement fonction de la viscosité de la matière à évacuer.

La zone d'évacuation a pour fonction d'assurer l'évacuation de la matière. La température dans la zone d'évacuation est habituellement fonction de la viscosité de la matière à évacuer.

Lorsque le générateur de radicaux est introduit dans l'extrudeuse en
5 mélange avec le dioxyde de carbone, il est de préférence introduit dans la zone de fusion de la matière de l'extrudeuse.

Lorsque le générateur de radicaux est introduit dans l'extrudeuse par le biais d'un polyester aliphatique thermoplastique, en particulier d'un polymère de l' ϵ -caprolactone, il est de préférence introduit dans la zone d'alimentation de
10 l'extrudeuse.

Lorsque le générateur de radicaux est introduit dans l'extrudeuse par le biais d'une matière de charge contenant le générateur de radicaux, il est introduit de préférence dans la zone d'alimentation de l'extrudeuse.

Au cours du procédé, on peut incorporer à un endroit quelconque, un ou
15 plusieurs additifs usuels des polyesters aliphatiques thermoplastiques, en particulier des polymères de l' ϵ -caprolactone, tels que ceux décrits ci-dessus.

Dans une forme préférée du procédé, au moins une matière de charge est ajoutée pendant le procédé.

Les matières de charge préférées sont celles décrites ci-dessus. Une matière
20 de charge tout particulièrement préférée est le carbonate de calcium.

Dans le procédé selon l'invention, on ajoute habituellement jusqu'à 80 % en poids, de préférence jusqu'à 60 % en poids, de manière particulièrement préférée jusqu'à 50 % en poids, de manière tout particulièrement préférée jusqu'à 40 % en poids d'au moins une matière de charge.

25 Dans le procédé selon l'invention, on peut aussi ajouter par exemple au moins un agent stabilisant.

Les agents stabilisants préférés sont ceux décrits ci-dessus. Un agent stabilisant qui convient bien est le 1,3,5-triméthyl-2,4,6-tris(3,5-t-butyl-4-hydroxybenzyl)benzène.

30 Lorsqu'un agent stabilisant est ajouté, il l'est de préférence en même temps que la matière de charge. Ceux-ci sont alors de préférence introduits dans la zone d'introduction des additifs.

L'invention concerne en outre les compositions de polyesters aliphatiques thermoplastiques, en particulier les polymères de l' ϵ -caprolactone, résultant du
35 procédé selon l'invention.

La présente invention concerne également l'utilisation des compositions selon l'invention pour la fabrication de films, de mousses, de flacons ou de produits thermoformés.

5 L'invention concerne également les films obtenus au départ des compositions selon l'invention. De préférence, les films obtenus sont produits par extrusion soufflage.

L'invention concerne également l'utilisation des films obtenus pour la fabrication de sacs poubelles, de films pour l'agriculture, de films pour l'emballage, de linceuls, de couches-culottes et de films adhésifs.

10 L'invention concerne également les mousses obtenues au départ des compositions selon l'invention.

L'invention concerne également les flacons obtenus au départ des compositions selon l'invention.

15 L'invention concerne également les produits thermoformés obtenus au départ des compositions selon l'invention.

Les compositions de polyesters aliphatiques thermoplastiques, en particulier de polymères de l' ϵ -caprolactone, selon l'invention se caractérisent donc de manière avantageuse par un comportement rhéologique (viscosité élongationnelle, $\tan \delta$, viscosité dynamique) tel qu'elles se caractérisent par une
20 augmentation de la résistance à la déformation lors du soufflage, d'où un procédé de soufflage extrêmement stable et la formation de bulles extrêmement stables et d'épaisseur homogène.

Les compositions selon l'invention se caractérise en outre par un taux de gel (taux de polymères insolubles) très faible, voire nul, donnant lieu à des films
25 ne présentant pas ou très peu de zones hétérogènes et présentant dès lors une très bonne qualité de surface et une transparence adaptée aux applications visées.

Les compositions selon l'invention se caractérisent en outre par une vitesse de cristallisation plus grande que les compositions correspondantes selon l'art antérieur. Grâce à cela, le rendement de production des films réalisés est moins
30 sensible au refroidissement et à la température ambiante.

Les films, mousses, flacons ou produits thermoformés obtenus au départ des compositions selon l'invention sont de plus biodégradables. Enfin, les films obtenus se caractérisent également par une très bonne imprimabilité.

35 Les exemples qui suivent servent à illustrer la présente invention sans pour autant en limiter la portée.

Poly- ϵ -caprolactones

Les poly- ϵ -caprolactones utilisées sont les poly- ϵ -caprolactones commerciales CAPA®650 et CAPA®680 vendues par SOLVAY INTEROX. Elles sont caractérisées par :

- 5 - Une masse moléculaire moyenne en nombre de 44 000 g/mole pour les poly- ϵ -caprolactones CAPA®650 et de 70 000 g/mole pour la poly- ϵ -caprolactone CAPA®680. La masse moléculaire moyenne en nombre est mesurée par chromatographie par perméation de gel, en utilisant le chloroforme comme solvant, au moyen d'une colonne de type Polymer Laboratories Mix-C et d'un
- 10 réfractomètre de type Waters Differential Refractometer R401. La concentration de l'échantillon est de 20 mg/ml et le débit de 1 ml/min. Les standards utilisés sont des standards polystyrène et le facteur de conversion utilisé est de 0,6.
- 15 - Une température de fusion de 58-60 °C pour les poly- ϵ -caprolactones CAPA®650 et pour la poly- ϵ -caprolactone CAPA®680. La température de fusion est mesurée par analyse thermique différentielle, au deuxième passage et avec une vitesse de balayage de 10 °K/min.

La poly- ϵ -caprolactone CAPA® 65100 vendue par SOLVAY INTEROX a également été utilisée. Cette poly- ϵ -caprolactone est chimiquement identique à la

20 poly- ϵ -caprolactone CAPA® 650 mais est fournie sous la forme d'une poudre dont les particules ont une taille inférieure ou égale à 100 μ m.

Générateur de radicaux

Le générateur de radicaux utilisé est le 2,5-diméthyl-2,5-di-t-butylperoxyhexane (DHBP) vendu sous la marque LUPERSOL® 101 par

25 PEROXID CHEMIE ou le 2,5-diméthyl-2,5-di-t-butylperoxyhexane (DHBP) absorbé sur du talc, vendu sous la dénomination DHBP-45-IC par PEROXID CHEMIE.

Matière de charge

La matière de charge, lorsqu'elle est utilisée, est le carbonate de calcium

30 vendu sous la marque OMYA BLH™ par OMYA Bénélux.

Agent stabilisant

L'agent stabilisant, lorsqu'il est utilisé, est le 1,3,5-triméthyl-2,4,6-tris(3,5-t-butyl-4-hydroxybenzyl)benzène vendu sous la marque IRGANOX®1330 par CIBA.

Extrudeuses

Une première extrudeuse utilisée est l'extrudeuse double vis co-rotative WERNER & PFLEIDERER ZSK® 40. Le diamètre des vis est de 40 mm et leur longueur est de 1360 mm. La vitesse de rotation des vis est de 200 rpm (rotations par minute).

5 L'extrudeuse est aménagée de manière à ce qu'elle comprenne successivement une zone d'alimentation, une zone de fusion de la matière, une zone d'homogénéisation, une zone de réaction, facultativement une zone d'introduction d'additifs et une zone d'évacuation précédée d'une zone de compression. Chacune de ces zones se trouve à une température bien spécifique.

10 La zone d'alimentation en polymères de l' ϵ -caprolactone se trouve à une température inférieure ou égale à 20 °C.

La zone de fusion de la matière se trouve à une température de 130 °C. Le DHBP est introduit dans cette zone en mélange avec le dioxyde de carbone au moyen du dispositif d'introduction décrit ci-dessous.

15 La zone d'homogénéisation se trouve à une température de 130 °C.

La zone de réaction se trouve à une température de 180 °C.

La zone d'introduction des additifs (matière de charge et agent stabilisant), lorsqu'ils sont ajoutés, se trouve à une température de 180 °C.

20 La zone de compression est à une température de 180 °C

La zone d'évacuation est à une température de 180 °C.

Une seconde extrudeuse utilisée est l'extrudeuse double vis co-rotative WERNER & PFLEIDERER ZSK® 58. Le diamètre des vis est de 58 mm et leur longueur est de 2160 mm. La vitesse de rotation des vis est de 200 rpm (rotations par minute).

25 L'extrudeuse est aménagée de manière à ce qu'elle comprenne successivement une zone d'alimentation, une zone de fusion de la matière, une zone d'homogénéisation, une zone de réaction, facultativement une zone d'introduction d'additifs et une zone de compression-évacuation précédée d'une zone de dégazage. Chacune de ces zones se trouve à une température bien spécifique.

30 La zone d'alimentation en polymères de l' ϵ -caprolactone se trouve à une température inférieure ou égale à 20 °C. le DHBP est introduit dans cette zone sous la forme d'un mélange avec un polymère de l' ϵ -caprolactone.

35 La zone de fusion de la matière se trouve à une température de 120 °C.

La zone d'homogénéisation se trouve à une température de 120 °C.

La zone de réaction se trouve à une température de 180 °C.

La zone de dégazage est à une température de 160 °C

La zone de compression-évacuation est à une température de 120 °C.

5 Dispositif d'introduction du DHBP LUPERSOL® 101 en mélange avec le dioxyde de carbone

Le dispositif d'introduction du peroxyde organique en mélange avec le dioxyde de carbone est schématiquement représenté à la figure 2.

10 Le DHBP LUPERSOL® 101 contenu dans le réservoir 6 est alimenté à la chambre de mélange 2 par l'intermédiaire de la pompe 1. Le dioxyde de carbone liquide contenu dans le réservoir 4 est refroidi à -10 °C dans le cryothermostat 3 avant d'être alimenté dans la chambre de mélange 2 par l'intermédiaire d'une pompe 1'. Le mélange du DHBP et du dioxyde de carbone liquide réalisé dans la chambre de mélange est ensuite évacué dans l'injecteur 7 dont la pression est

15 Le réservoir de dioxyde de carbone liquide 4 est une bonbonne sous pression de dioxyde de carbone.

Les pompes 1 et 1' sont des pompes du type GILSON 305 ou 306. La tête de la pompe 1' prévue pour le dioxyde de carbone est équipée d'un thermostat kit 5/10/25SG de GILSON qui permet de refroidir la tête à -10°C. Le liquide

20 refroidissant est l'isopropanol refroidi dans un cryo-thermostat type JUBALO F30.

Ce même cryo-thermostat est utilisé pour refroidir le dioxyde de carbone liquide (cryo-thermostat 3)

25 La chambre de mélange 2 est un mélangeur analytique muni d'une hélice du type GILSON 811C.

L'injecteur 7 est un injecteur permettant de travailler sous haute pression (supérieure à 74 bar).

Un capteur de pression 5 du type GILSON 806 est placé entre la pompe 1' et la chambre de mélange 2 afin de relever la pression dans l'injecteur (entre 90 et 120 bar).

30 L'injecteur du dispositif d'introduction est disposé perpendiculairement au fourreau de l'extrudeuse et débouche tangentiellement au filet de la vis d'extrusion. Il est précisément disposé perpendiculairement à la zone de fusion de l'extrudeuse. Le dioxyde de carbone se trouve généralement à l'état

35 supercritique au niveau de l'injecteur.

Réalisation du mélange du DHBP-45-IC avec la poly- ϵ -caprolactone CAPA[®] 65100

Le 2,5-diméthyl-2,5-di-t-butylperoxyhexane DHBP-45-IC a été mélangé avec la poly- ϵ -caprolactone CAPA[®] 65100 dans un mélangeur agité à vitesse lente, à raison de 30 g de DHBP-45-IC par kg de poly- ϵ -caprolactone CAPA[®] 65100.

Caractérisation des compositions obtenues

Les compositions obtenues sont caractérisés par :

- les mesures des MFI pour la détermination du RMFI,
- 10 - la mesure du taux de gel,
- la mesure de la masse moléculaire moyenne en nombre,
- la mesure de leur température de cristallisation,
- les mesures de rhéométrie dynamique (ARES) pour la détermination de la vitesse de cristallisation et du temps d'induction, d'une part, et pour la
- 15 détermination des propriétés viscoélastiques (viscosité dynamique, $\tan \delta$) en fonction de la fréquence, d'autre part,
- les mesures de rhéométrie élongationnelle (RME) pour la détermination de la viscosité élongationnelle.

Détermination du RMFI

20 Le RMFI est obtenu en calculant le rapport entre le MFI_{8/2} obtenu avec une filière cylindrique (hauteur 8 mm \pm 0,025, diamètre 2,095 mm \pm 0,003) et le MFI_{0,3/1} obtenu avec une filière conique telle que représentée à la figure 1. La filière conique est caractérisée par un angle du cône de 60° \pm 0,5, un diamètre extérieur de 9,48 mm, un diamètre intérieur de 1,0 mm \pm 0,025, une

25 hauteur totale de 2,55 mm \pm 0,025 et une hauteur de la section cylindrique de 0,3 mm \pm 0,025. Les deux MFI sont obtenus en mesurant la quantité de polymère passant au travers d'une filière calibrée, dont les caractéristiques sont reprises ci-dessus, à une température de 100 °C et sous l'action d'une masse de 5 kg et à une même température. Les MFI s'expriment en dg/min.

30 Mesure du taux de gel

Le taux de gel est le taux de polymères insolubles dans le chloroforme extraits au moyen d'un soxhlet après 8 heures.

Mesure de la masse moléculaire moyenne en nombre

La masse moléculaire moyenne en nombre est mesurée par

35 chromatographie par perméation de gel, en utilisant le chloroforme comme solvant, au moyen d'une colonne de type Polymer Laboratories Mix-C et d'un

réfractomètre de type Waters Differential Refractometer R401. La concentration de l'échantillon est de 20 mg/ml et le débit de 1 ml/min. Les standards utilisés sont des standards polystyrène et le facteur de conversion utilisé est de 0,6.

Mesure de la température de cristallisation

- 5 La température de cristallisation des compositions est mesurée par analyse thermique différentielle, au premier passage de refroidissement, après avoir effacer l'histoire thermique de celles-ci et avec une vitesse de balayage de 10 K/min.

- 10 Ainsi, l'échantillon, après avoir été maintenu à -50°C pendant 5 minutes, est porté à une température de 120°C avec une vitesse de balayage constante de 10°K/min . Après avoir été maintenu pendant 5 minutes à 120°C , l'échantillon est soumis à un refroidissement avec une vitesse de balayage de 10°K/min . et c'est lors de ce refroidissement qu'est mesurée la température de cristallisation.

Mesures de rhéométrie dynamique

- 15 Les mesures de rhéométrie dynamique sont réalisées au moyen d'un rhéogoniomètre à déformation imposée, commercialisé par RHEOMETRICS sous la dénomination ADVANCED RHEOLOGICAL EXPANSION SYSTEM (ARES). Les mesures sont réalisées sur l'échantillon, placé entre 2 plateaux parallèles et soumis à une déformation périodique appliquée par le mouvement
- 20 d'un plateau par rapport à l'autre, d'un diamètre de 25 mm et d'une épaisseur de 2 mm coupé dans une plaque pressée.

- Pour la détermination de la vitesse de cristallisation et du temps d'induction, l'échantillon est soumis à un traitement thermique déterminé de manière à suivre l'évolution de la viscosité dynamique, à une fréquence de
- 25 déformation déterminée, en fonction du temps, tout au long du processus de cristallisation. Le traitement thermique consiste à chauffer l'échantillon jusqu'à 150°C avec une vitesse de 24°C/min , de le maintenir à 150°C pendant 10 minutes, de le refroidir jusqu'à 47°C avec une vitesse de 24°C/min et ensuite jusqu'à 45°C avec une vitesse de 2°C/min . L'évolution de la viscosité
- 30 dynamique à 45°C , en fonction du temps, à une fréquence de 1 rad/s, est portée en graphique.

La pente de la courbe observée lorsque la viscosité dynamique augmente lors de la cristallisation est une mesure de la vitesse de cristallisation.

- 35 Le temps d'induction pour la cristallisation correspond au temps pendant lequel la viscosité dynamique reste constante avant d'augmenter

significativement lors de la nucléation dans les polymères de l' ϵ -caprolactone, le temps zéro correspondant à l'arrivée à la température de 45 °C.

Pour la détermination des propriétés viscoélastiques (viscosité dynamique, $\tan \delta$) en fonction de la fréquence, l'échantillon est soumis à une déformation à une température constante de 80 °C. Le résultat de la mesure (diagramme ARES) est exprimé par la variation, à 80 °C, de la viscosité dynamique exprimée en Pa.s ou des modules G'' (module de perte) et G' (module élastique), exprimés en Pa, en fonction de la fréquence exprimée en rad/s. $\tan \delta$ est le rapport entre les modules G'' et G' .

10 Mesures de rhéométrie élongationnelle

Les mesures de rhéométrie élongationnelle sont réalisées au moyen d'un rhéomètre commercialisé par RHEOMETRICS sous la dénomination RME (RHEOMETRICS ELONGATIONAL RHEOMETER FOR MELTS).

L'échantillon (52 x 7 x 1,5 mm) est obtenu par extrusion et est soumis à une procédure de relaxation des contraintes internes avant les mesures.

Le résultat de la mesure (diagramme RME) est exprimé par la variation, à 80 °C de la viscosité élongationnelle à l'état fondu (exprimée en kPa.s) en fonction du temps (exprimé en s) pour un gradient d'élongation (exprimé en s^{-1}) de 1.

20 Films

Des films ont été réalisés par extrusion soufflage au départ des compositions obtenues, lorsque cela était possible, au moyen d'une extrudeuse du type DOLCI 20. Cette extrudeuse monovis est utilisée pour porter la matière à l'état fondu (75 – 150 °C) avant de la forcer à travers une filière annulaire de 30 mm de diamètre et de 0,75 mm d'entrefer (noyau de 28,5 mm), orientée perpendiculairement à l'axe de l'extrudeuse, de manière à ce que le produit sorte verticalement vers le haut. Le débit de matière est réglé en changeant la vitesse de rotation de la vis. La paraison tubulaire est alors gonflée par une pression d'air intérieur et refroidie extérieurement par un flux d'air réparti uniformément autour de la bulle ainsi formée à quelques centimètres au dessus de la filière. L'air peut être réfrigéré, mais est avantageusement à température ambiante. Le taux de gonflement (défini comme égal au rapport du périmètre du film sur le périmètre de la filière) est réglé en ajustant la pression d'air intérieur. La bulle est ensuite aplatie progressivement par 2 guides, puis pincée entre 2 rouleaux, dont au moins un est caoutchouté et au moins un est entraîné. La paraison tubulaire est donc également étirée dans le sens axial par les deux rouleaux

pinceurs. Le taux d'étirage (défini comme égal au rapport de la vitesse du film à l'enroulement sur la vitesse du film à la filière) est ajusté en faisant varier la vitesse des rouleaux pinceurs. L'épaisseur finale du film est fonction de l'entrefer de la filière, du taux de gonflement et du taux d'étirage.

5 Caractérisation des films obtenus

Des mesures de traction, de résistance à l'impact et de résistance à la déchirure ont été réalisées sur les films obtenus.

Mesures de traction

10 Les mesures de traction sont effectuées selon la norme ISO 527-3 (1993) sur des éprouvettes de 50 x 15 mm², à 23 °C et 50 % d'humidité relative et avec une vitesse de 100 mm/min (machine de traction INSTRON).

On détermine la contrainte nominale (rapport de la force de traction sur la section initiale) et l'allongement (rapport de la longueur après traction sur la longueur initiale, soit 50 mm) dans le sens de l'extrusion ou dans le sens
15 perpendiculaire à l'extrusion.

La contrainte nominale s'exprime en MPa et l'allongement en %.

Mesures de résistance à l'impact

20 La résistance à l'impact est mesurée selon la norme ISO 7765-1 (1998) (méthode A). Le poids ainsi déterminé est rapporté à l'épaisseur de l'échantillon pour exprimer le résultat en g/μm.

Mesures de résistance à la propagation d'une déchirure

25 La résistance à la propagation d'une déchirure est mesurée selon la technique "Elmendorf" décrite dans la norme ASTM-D1922 sur des éprouvettes à rayon constant, à 23 °C et 50 % d'humidité relative avec un pendule de 1,6 kgf. Dans le cas de films présentant une faible résistance au déchirement, plusieurs échantillons ont été superposés comme le précise la norme. Pour éviter qu'ils ne se soudent lors de l'impact, les différentes couches ont alors été séparées par un très fin intercalaire, pour lequel il a été vérifié qu'il ne perturbe pas la mesure.

30 On détermine la résistance à la propagation d'une déchirure dans le sens de l'extrusion ou dans le sens perpendiculaire à l'extrusion.

La résistance à la propagation d'une déchirure s'exprime en N.

Exemple 1

35 La poly-ε-caprolactone CAPA®680 a été introduite dans la zone d'alimentation de l'extrudeuse WERNER & PFLEIDERER ZSK® 40 avec un débit de 30 kg/h et s'est propagée au travers des différentes zones de l'extrudeuse.

Dans la zone de fusion de l'extrudeuse, le DHBP LUPERSOL[®] 101, en mélange avec le dioxyde de carbone, a été pulvérisé sur la poly-ε-caprolactone au moyen du dispositif d'introduction décrit ci-dessus. Le DHBP LUPERSOL[®] 101 a été introduit à raison de 1 g par kg de poly-ε-caprolactone CAPA[®]680 et à raison de 570 µl de DHBP dans 5 ml de dioxyde de carbone par minute.

Les valeurs du RMFI, du taux de gel, de la masse moléculaire moyenne en nombre, de la température de cristallisation (T_c) et de $\tan \delta$ mesurées sur la composition obtenue sont reprises au tableau I.

La variation de la viscosité élongationnelle (exprimée en kPa.s), à 80 °C, en fonction du temps (exprimé en s) pour un gradient d'élongation (exprimé en s^{-1}) de 1 est illustrée à la figure 3 (symbole ○).

La variation de la viscosité dynamique (exprimée en Pa.s) en fonction de la fréquence (exprimée en rad/s) à 80 °C est illustrée à la figure 4 (symbole ○).

Deux films (N° 1.1, 1.2) ont été réalisés au départ de la composition selon l'exemple 1 de la manière décrite ci-dessus et avec les conditions reprises ci-dessous.

N° film	Débit, kg/h	Vitesse, m/min	Epaisseur, µm	Taux d'étirage	Taux de gonflement
1.1	2,3	1,7	48	3	4,4
1.2	2,3	3,5	19	6,3	4,4

Les deux films se caractérisent par une résistance à l'impact respectivement de 1,2 et 2,3 g/µm. Le film N° 1.1 se caractérise par une résistance à la propagation d'une déchirure de 0,3 N dans le sens de l'extrusion et de 0,65 N dans le sens perpendiculaire à l'extrusion.

Exemple 2 (comparatif)

L'exemple 1 a été reproduit en l'absence de DHBP.

Les valeurs du RMFI, du taux de gel, de la masse moléculaire moyenne en nombre, de la température de cristallisation (T_c) et de $\tan \delta$ mesurées sur la composition obtenue sont reprises au tableau I.

La variation de la viscosité élongationnelle (exprimée en kPa.s), à 80 °C, en fonction du temps (exprimé en s) pour un gradient d'élongation (exprimé en s^{-1}) de 1 est illustrée à la figure 3 (symbole ○).

La variation de la viscosité dynamique (exprimée en Pa.s) en fonction de la fréquence (exprimée en rad/s) à 80 °C est illustrée à la figure 4 (symbole ○).

Il n'a pas été possible d'obtenir un film par extrusion soufflage de la composition selon l'exemple 2.

Exemple 3

L'exemple 1 a été reproduit en remplaçant la poly- ϵ -caprolactone CAPA®680 par un mélange de 40 % en poids de la poly- ϵ -caprolactone CAPA®680 et de 60 % en poids de la poly- ϵ -caprolactone CAPA®650. La masse moléculaire moyenne en nombre, mesurée par chromatographie par perméation de gel est de 55 000 g/mole.

Les valeurs du RMFI, du taux de gel, de la masse moléculaire moyenne en nombre, de la température de cristallisation (T_C) et de $\tan \delta$ mesurées sur la composition obtenue sont reprises au tableau I.

La variation de la viscosité élongationnelle (exprimée en kPa.s), à 80 °C, en fonction du temps (exprimé en s) pour un gradient d'élongation (exprimé en s^{-1}) de 1 est illustrée à la figure 5 (symbole \square).

La variation de la viscosité dynamique (exprimée en Pa.s) en fonction de la fréquence (exprimée en rad/s) à 80 °C est illustrée à la figure 6 (symbole \square).

Un film a été réalisé au départ de la composition selon l'exemple 3 de la manière décrite ci-dessus et avec les conditions reprises ci-dessous.

N° film	Débit, kg/h	Vitesse, m/min	Epaisseur, μm	Taux d'étirage	Taux de gonflement
3.1	2,1	1,3	59	2,5	4,5

Les mesures de traction réalisées sur ce film donnent les résultats suivants : la contrainte nominale dans le sens de l'extrusion est de 46 MPa, l'allongement dans le sens de l'extrusion est de 1000 %, la contrainte nominale dans le sens perpendiculaire à l'extrusion est de 48 MPa et l'allongement dans le sens perpendiculaire à l'extrusion est de 950 %.

Le film se caractérise par une résistance à l'impact de 0,9 g/ μm .

Le film se caractérise également par une résistance à la propagation d'une déchirure de 0,7 N dans le sens de l'extrusion et de 0,95 N dans le sens perpendiculaire à l'extrusion.

Exemple 4 (comparatif)

L'exemple 3 a été reproduit en l'absence de DHBP.

Les valeurs du RMFI, du taux de gel, de la masse moléculaire moyenne en nombre, de la température de cristallisation (T_C) et de $\tan \delta$ mesurées sur la composition obtenue sont reprises au tableau I.

La variation de la viscosité élongationnelle (exprimée en kPa.s), à 80 °C, en fonction du temps (exprimé en s) pour un gradient d'élongation (exprimé en s^{-1}) de 1 est illustrée à la figure 5 (symbole +).

La variation de la viscosité dynamique (exprimée en Pa.s) en fonction de la fréquence (exprimée en rad/s) à 80 °C est illustrée à la figure 6 (symbole +).

Il n'a pas été possible d'obtenir un film par extrusion soufflage de la composition selon l'exemple 4.

Le rapport entre la vitesse de cristallisation de la composition selon l'invention (exemple 3) et la vitesse de cristallisation de la composition correspondante (exemple 4 comparatif) est égal à 3,45.

Le rapport entre le temps d'induction de la composition selon l'invention (exemple 3) et le temps d'induction de la composition correspondante (exemple 4 comparatif) est égal à 0,65.

Exemple 5

L'exemple 3 a été reproduit en ajoutant 30 % en poids, par rapport à la composition finale, de carbonate de calcium OMYA BLHTM et 3,5 g de l'agent stabilisant IRGANOX[®]1330 par kg de poly-ε-caprolactone.

Les valeurs du RMFI, du taux de gel, de la masse moléculaire moyenne en nombre, de la température de cristallisation (T_c) et de $\tan \delta$ mesurées sur la composition obtenue sont reprises au tableau I.

La variation de la viscosité élongationnelle (exprimée en kPa.s), à 80 °C, en fonction du temps (exprimé en s) pour un gradient d'élongation (exprimé en s^{-1}) de 1 est illustrée à la figure 7 (symbole Δ).

La variation de la viscosité dynamique (exprimée en Pa.s) en fonction de la fréquence (exprimée en rad/s) à 80 °C est illustrée à la figure 8 (symbole Δ).

Un film (N° 5.1) a été réalisé au départ de la composition selon l'exemple 5 de la manière décrite ci-dessus et avec les conditions reprises ci-dessous.

N° film	Débit, kg/h	Vitesse, m/min	Epaisseur, μm	Taux d'étirage	Taux de gonflement
5.1	3	1,4	50	2,4	4,6

Le film N° 5.1 se caractérise par une résistance à l'impact inférieure à 0,8 g/ μm .

Exemple 6 (comparatif)

L'exemple 5 a été reproduit en l'absence de DHBP.

Les valeurs du RMFI, du taux de gel, de la masse moléculaire moyenne en nombre, de la température de cristallisation (T_C) et de $\tan \delta$ mesurées sur la composition obtenue sont reprises au tableau I.

La variation de la viscosité élongationnelle (exprimée en kPa.s), à 80 °C, en fonction du temps (exprimé en s) pour un gradient d'élongation (exprimé en s^{-1}) de 1 est illustrée à la figure 7 (symbole *).

La variation de la viscosité dynamique (exprimée en Pa.s) en fonction de la fréquence (exprimée en rad/s) à 80 °C est illustrée à la figure 8 (symbole *).

Il n'a pas été possible d'obtenir un film par extrusion soufflage de la composition selon l'exemple 6.

Exemple 7

Un mélange de 40% en poids de la poly- ϵ -caprolactone CAPA® 680 et de 60% en poids de la poly- ϵ -caprolactone CAPA® 650 a été introduit dans la zone d'alimentation de l'extrudeuse WERNER & PFLEIDERER ZSK® 58 et s'est propagée au travers des différentes zones de l'extrudeuse.

Dans la zone d'alimentation de l'extrudeuse, on a également introduit le DHBP sous la forme d'un mélange du DHBP-45-IC avec la poly- ϵ -caprolactone CAPA® 65100 tel que décrit ci-avant. Le débit total des poly- ϵ -caprolactones est de 150 kg/h et la quantité de DHBP est de 1 g/kg du mélange des poly- ϵ -caprolactones.

Les valeurs du RMFI, du taux de gel, de la masse moléculaire moyenne en nombre, de la température de cristallisation (T_C) et de $\tan \delta$ mesurées sur la composition obtenue sont reprises au tableau I.

La variation de la viscosité élongationnelle (exprimée en kPa.s), à 80 °C, en fonction du temps (exprimé en s) pour un gradient d'élongation (exprimé en s^{-1}) de 1 est illustrée à la figure 9 (symbole ■).

La variation de la viscosité dynamique (exprimée en Pa.s) en fonction de la fréquence (exprimée en rad/s) à 80 °C est illustrée à la figure 10 (symbole ■).

Un film a été réalisé au départ de la composition selon l'exemple 7 de la manière décrite ci-dessus et avec des conditions similaires à celles utilisées pour le film réalisé au départ de la composition selon l'exemple 3.

Le film obtenu se caractérise par une épaisseur homogène et par des caractéristiques similaires à celui obtenu au départ de la composition selon l'exemple 3.

Exemple 8 (comparatif)

L'exemple 7 a été reproduit en l'absence de DHBP.

Les valeurs du RMFI, du taux de gel, de la masse moléculaire moyenne en nombre, de la température de cristallisation (T_c) et de $\tan \delta$ mesurées sur la composition obtenue sont reprises au tableau I.

La variation de la viscosité élongationnelle (exprimée en kPa.s), à 80 °C, en fonction du temps (exprimé en s) pour un gradient d'élongation (exprimé en s^{-1}) de 1 est illustrée à la figure 9 (symbole ▲).

La variation de la viscosité dynamique (exprimée en Pa.s) en fonction de la fréquence (exprimée en rad/s) à 80 °C est illustrée à la figure 10 (symbole ▲).

Il n'a pas été possible d'obtenir un film par extrusion soufflage de la composition selon l'exemple 8.

Tableau I

Exemple	RMFI	Taux de gel (%)	Masse moléculaire moyenne en nombre (g/mole)	T_c (°C)	$\tan \delta$
1	1,31	0	80 000	35	1,15
2 (comparatif)	0,96	0	70 000	32	8,18
3	1,61	0	64 000	36	1,64
4 (comparatif)	0,90	0	55 000	32	27,2
5	1,31	0	64 000	36	1,62
6 (comparatif)	0,98	0	55 000	35	37,9
7	1,7	0	59 000	34	1,47
8 (comparatif)	0,90	0	55 000	32	27,2

De l'analyse des résultats du tableau I, il apparaît que les compositions selon l'invention se caractérisent par une température de cristallisation (T_c) qui est au moins 1 °C plus élevée que celles observées pour les compositions correspondantes. Par ailleurs, on constate que la vitesse de cristallisation des compositions selon l'invention est beaucoup plus grande que celle des compositions correspondantes.

Les compositions selon l'invention se caractérisent par ailleurs par une valeur de $\tan \delta$ nettement plus faible que celles mesurées pour les compositions correspondantes.

De l'examen des figures 3, 5, 7 et 9, il apparaît que les compositions selon l'invention se caractérisent par ailleurs par une augmentation exponentielle de la

viscosité élongationnelle en fonction du temps, caractéristique d'un durcissement structural sous contrainte, contrairement aux compositions correspondantes.

De plus, le point d'inflexion correspondant à l'augmentation exponentielle de la viscosité élongationnelle en fonction du temps est inférieur à 3 secondes, contrairement aux compositions correspondantes.

5 De l'examen des figures 4, 6, 8 et 10 (graphiques logarithmiques), il apparaît que les compositions selon l'invention se caractérisent par ailleurs par une relation quasi linéaire entre la viscosité dynamique et la fréquence. Les compositions correspondantes se caractérisent quant à elles par une évolution de
10 la viscosité dynamique vers les fréquences décroissantes sous la forme d'un plateau Newtonien.

De l'examen des résultats relatifs aux films obtenus, il apparaît que les compositions selon l'invention permettent d'obtenir des films. Ces films sont résistants à la traction, à l'impact et à la déchirure. Par contre, les compositions
15 correspondantes ne permettent pas d'obtenir des films par extrusion soufflage.

REVENDICATIONS

- 1 - Compositions de polyesters aliphatiques thermoplastiques caractérisées par une valeur de RMFI comprise entre 1,1 et 2,5.
- 2 - Compositions selon la revendication 1, caractérisées en ce qu'elles
5 présentent un taux de gel inférieur ou égal à 0,5 %.
- 3 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, caractérisées en ce qu'elles présentent un comportement de durcissement sous élongation à l'état fondu caractérisé par une augmentation exponentielle de la viscosité élongationnelle en fonction du temps.
- 10 4 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisées en ce qu'elles comprennent un polyester aliphatique thermoplastique dont la masse moléculaire moyenne en nombre, mesurée par chromatographie par perméation de gel, est supérieure ou égale à 10 000 g/mole.
- 15 5 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisées en ce qu'elles comprennent un polyester aliphatique thermoplastique dont la masse moléculaire moyenne en nombre, mesurée par chromatographie par perméation de gel, est inférieure ou égale à 200 000 g/mole.
- 20 6 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 4 à 5, caractérisées en ce que le polyester aliphatique thermoplastique consiste en un polymère unique.
- 7 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 4 à 5, caractérisées en ce que le polyester aliphatique thermoplastique résulte du mélange d'au moins deux polyesters aliphatiques thermoplastiques.
- 25 8 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisées en ce qu'elles comprennent en outre au moins une matière de charge.
- 9 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisées en ce que les polyesters aliphatiques thermoplastiques sont des polymères de l' ϵ -caprolactone.

10 - Procédé de préparation de compositions de polyesters aliphatiques thermoplastiques, caractérisés en ce qu'on fait réagir en masse fondue dans une extrudeuse, un polyester aliphatique thermoplastique avec un générateur de radicaux en une quantité comprise entre 0,01 et 0,2 % en poids par rapport au polyester aliphatique thermoplastique.

11 - Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que les polyesters aliphatiques thermoplastiques sont des polymères de l' ϵ -caprolactone.

12 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 11, caractérisé en ce que le générateur de radicaux est introduit dans l'extrudeuse en mélange avec le dioxyde de carbone.

13 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 11, caractérisé en ce que le générateur de radicaux est introduit dans l'extrudeuse par le biais d'un polyester aliphatique thermoplastique contenant le générateur de radicaux.

14 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 11, caractérisé en ce que le générateur de radicaux est introduit dans l'extrudeuse par le biais d'une matière de charge contenant le générateur de radicaux.

15 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 14, caractérisé en ce qu'on ajoute au moins une matière de charge.

16 - Utilisation des compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 ou obtenues par un procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 15, pour la fabrication de films, de mousses, de flacons ou de produits thermoformés.

17 - Films obtenus au départ des compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 ou des compositions obtenues par un procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 15.

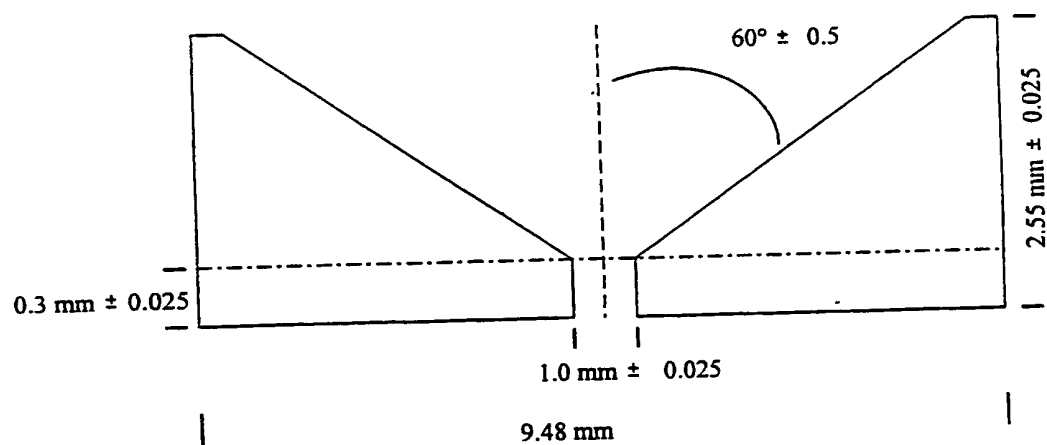
18 - Films selon la revendication 17, caractérisés en ce qu'ils sont produits par extrusion soufflage.

19 - Utilisation des films selon l'une quelconque des revendications 17 à 18 pour la fabrication de sacs poubelles, de films pour l'agriculture, de films pour l'emballage, de linzeuls, de couches-culottes et de films adhésifs.

20 - Mousses obtenues au départ des compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 ou des compositions obtenues par un procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 15.

5 21 - Flacons obtenus au départ des compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 ou des compositions obtenues par un procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 15.

22 - Produits thermoformés obtenus au départ des compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 ou des compositions obtenues par un procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 15.

FIG. 1

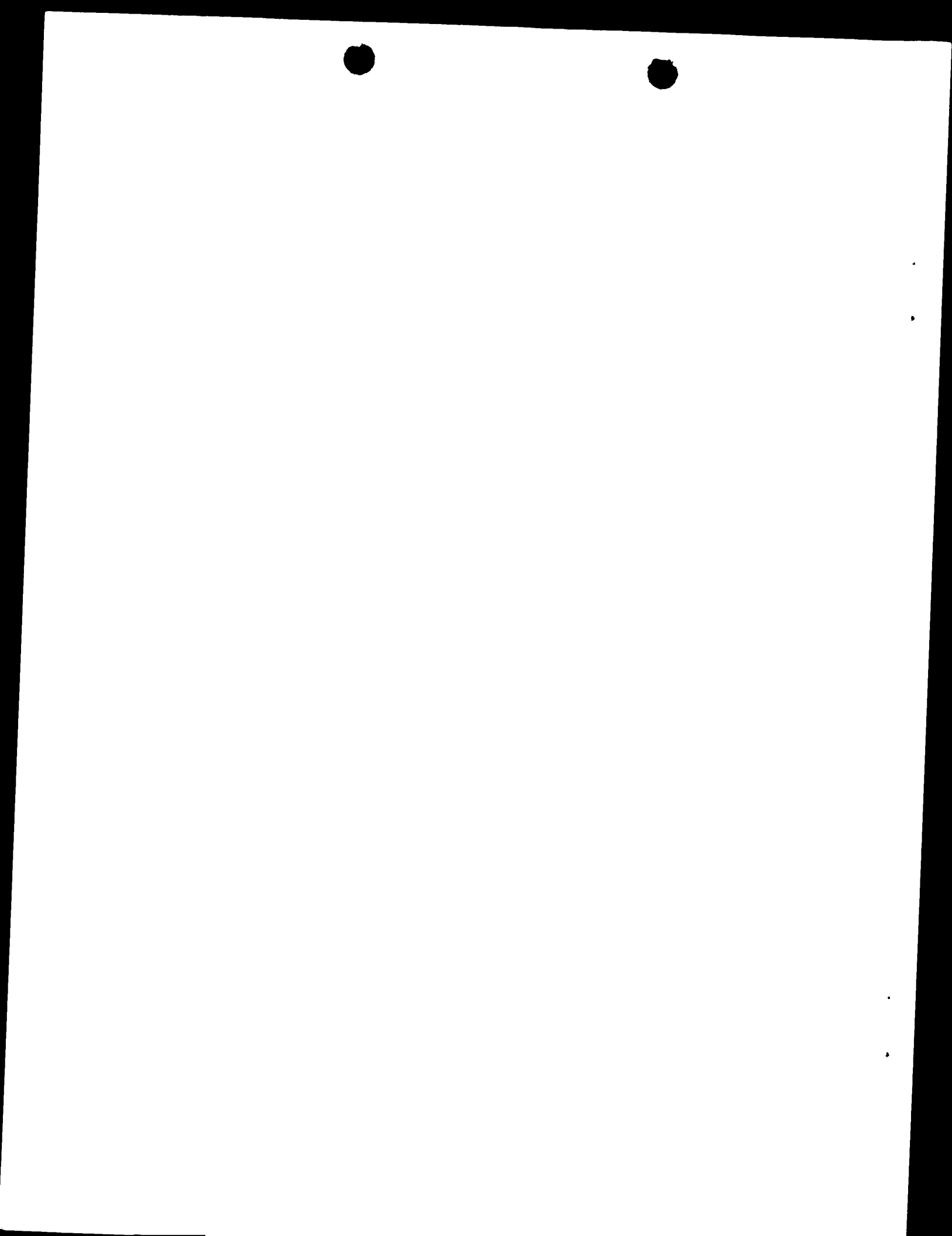
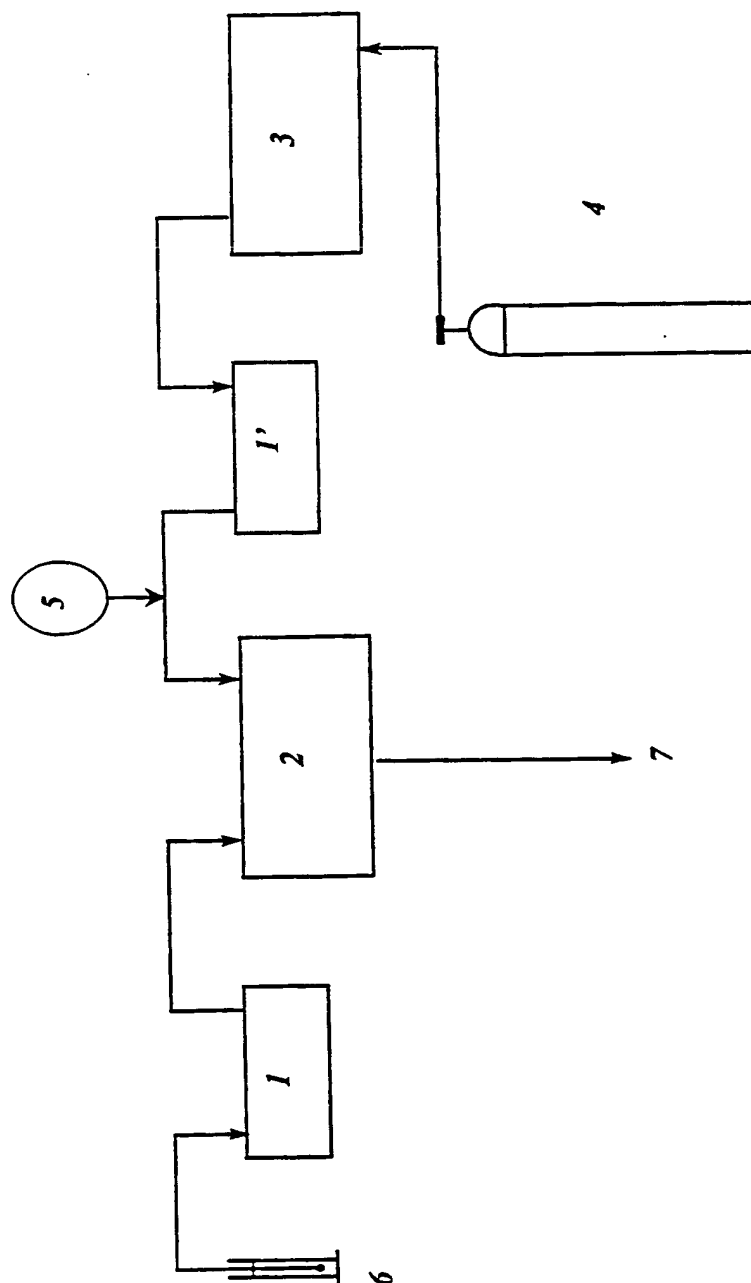
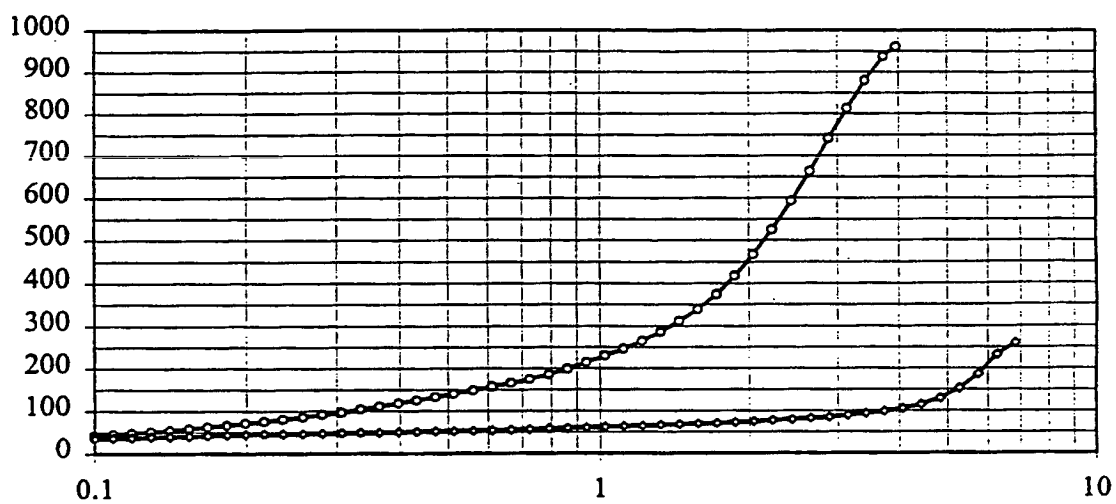
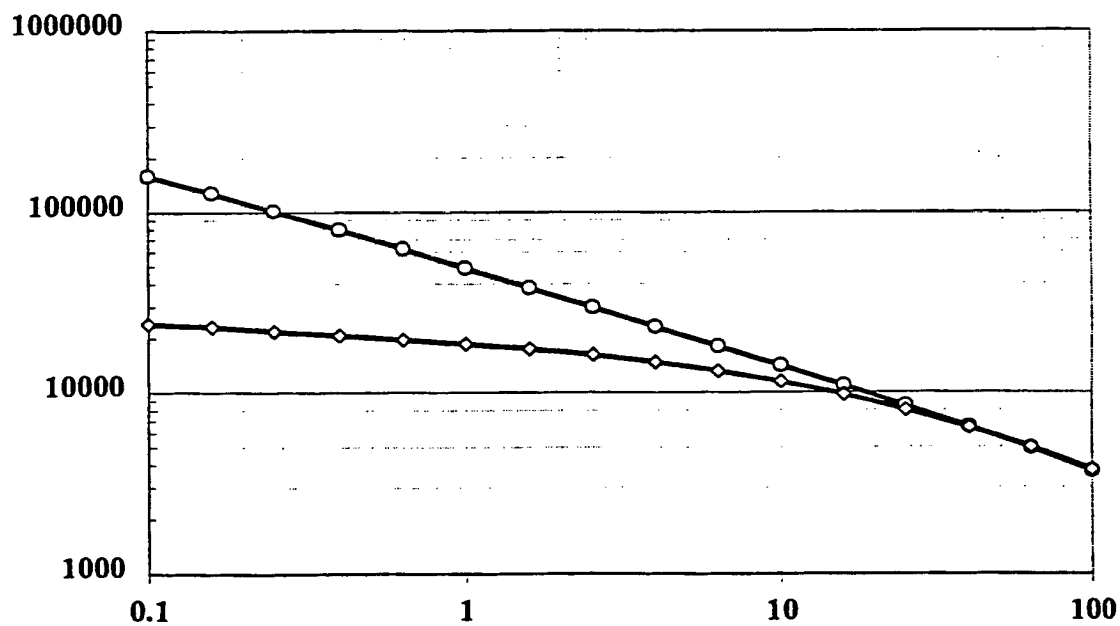
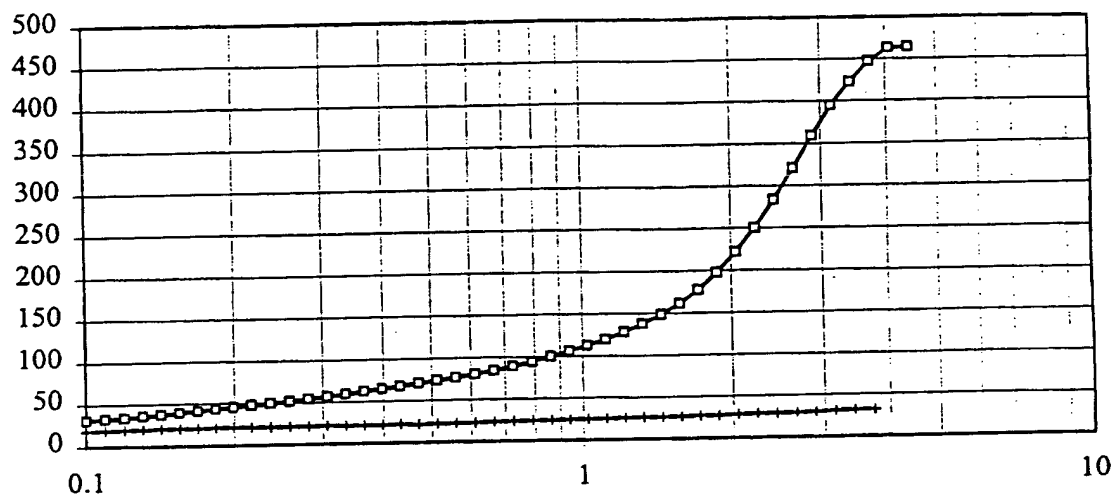
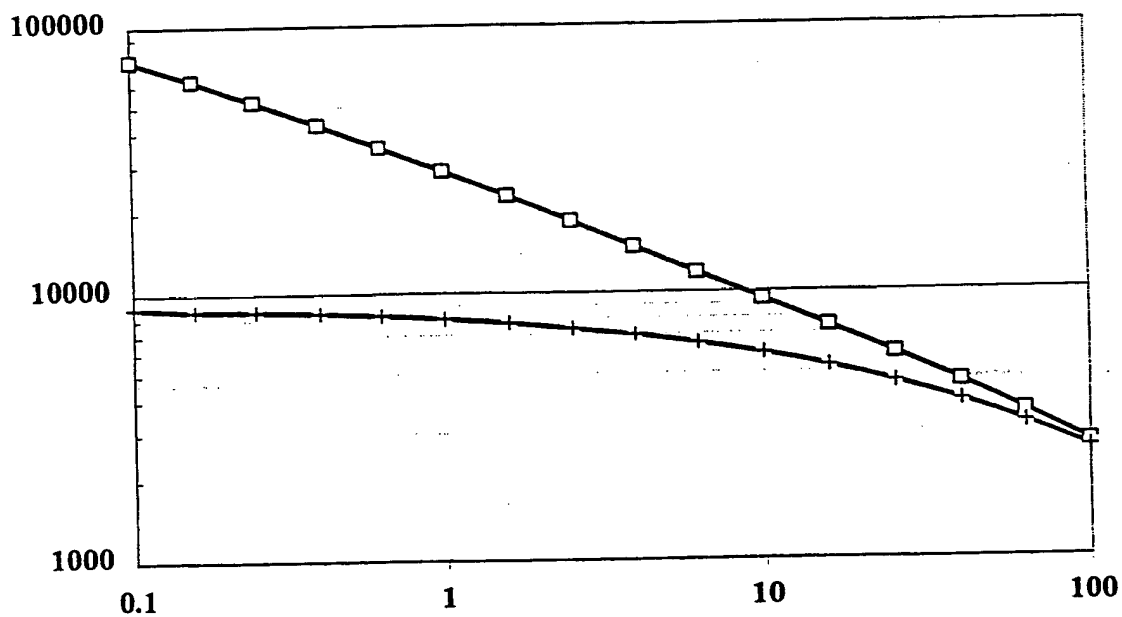


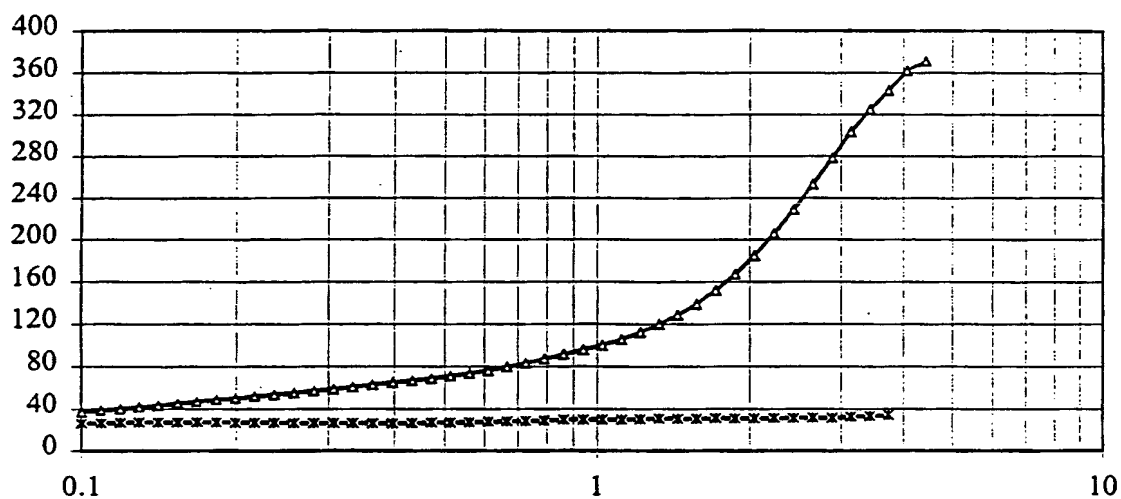
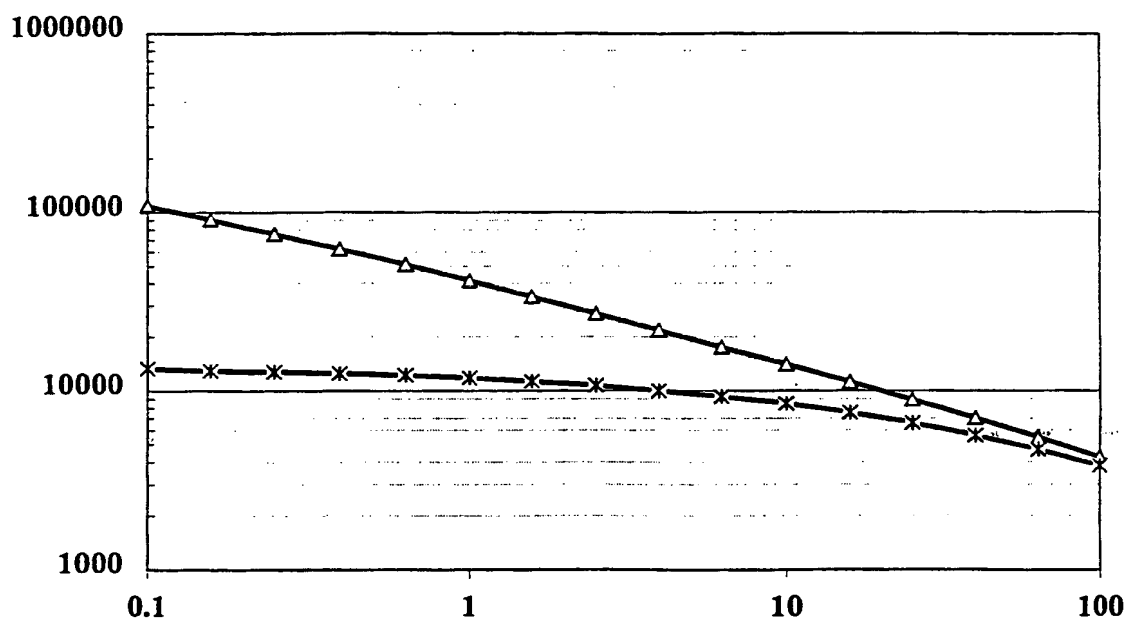
FIG. 2



FIG. 3FIG. 4



FIG. 5FIG. 6

FIG. 7FIG. 8



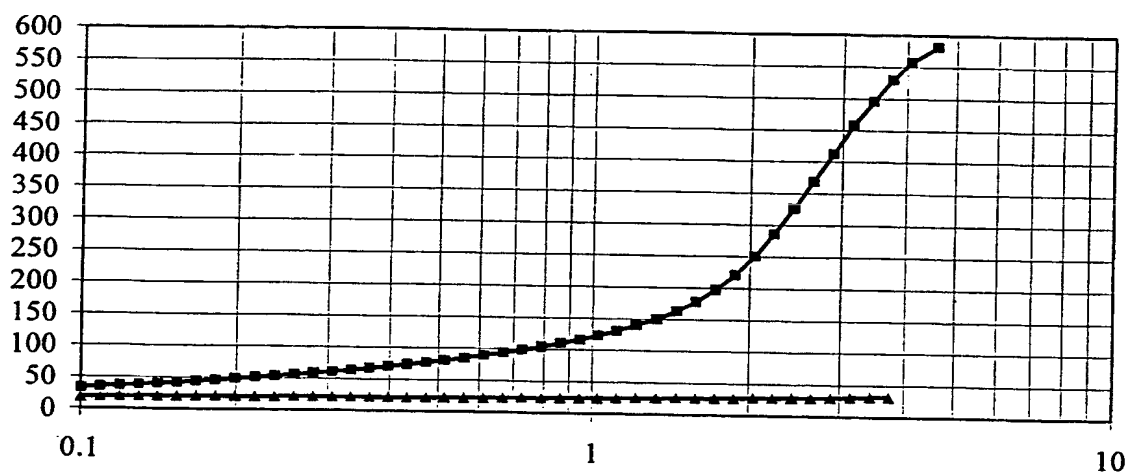


FIG. 9

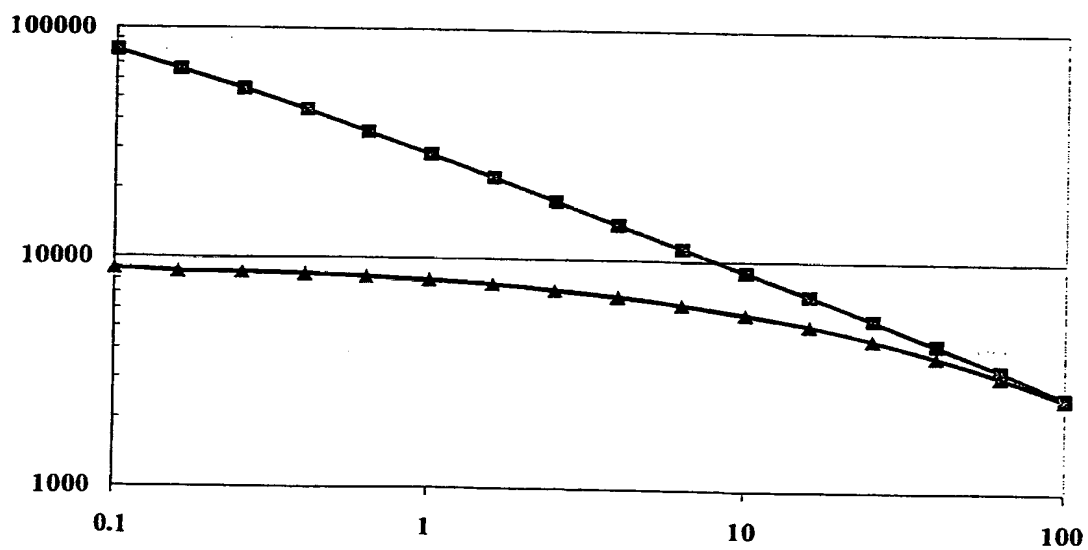


FIG. 10



Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

10/0301406

Applicant's or agent's file reference S 99/23	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/07274	International filing date (day/month/year) 25 July 2000 (25.07.00)	Priority date (day/month/year) 27 July 1999 (27.07.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08K 5/14		
Applicant SOLVAY (SOCIETE ANONYME)		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 3 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☒ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☐ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 23 February 2001 (23.02.01)	Date of completion of this report 08 November 2001 (08.11.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/07274

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

☒ the international application as originally filed.

☒ the description, pages 1-28, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages _____, filed with the letter of _____,
pages _____, filed with the letter of _____.

☒ the claims, Nos. _____, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. 1-21, filed with the letter of 21 September 2001 (21.09.2001),
Nos. _____, filed with the letter of _____.

☒ the drawings, sheets/fig 1/6 - 6/6, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

☐ the description, pages _____

☐ the claims, Nos. _____

☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:



2000

Supplemental Box

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: III.

The original claims 1 to 9 relate to a composition defined by means of the following parameters: P1: melt flow index ratio; P2: gel rate; P3: hardening behaviour on elongation.

The use of these parameters is considered, in the present context, to lead to a lack of clarity (PCT Article 6). It is impossible to compare the parameters selected for use by the applicant with what is disclosed in the prior art. The resulting lack of clarity is such that a full meaningful search is impossible. As a result, the search has been restricted to the chemical structure of the compositions described in examples 1, 3, 5 and 7.

An opinion has been given on the novelty and inventive step of **the original claims 10 to 22**.

The new claim 1 still defines a polyester composition by means of parameter P1. Therefore, this claim has not been fully searched for the reasons explained above, and no opinion can be formed with regard to said claim. The same applies to the **new claims 2 to 21, which refer to the new claim 1, as do, for example, the new claims 10 to 21**. Therefore, no opinion has been formed with regard to said **new claims 2 to 21**.

U

1000

THE FOLLOWING IS THE ENGLISH TRANSLATION OF THE
ANNEXES TO THE INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT : AMENDED SHEETS (Pages 29, 30, and
31).

CLAIMS

1 - Compositions for thermoplastic aliphatic polyesters characterized by an RMFI value ranging between 1.1 and 2.5.

2 - Compositions according to claim 1, characterized in that they have a gel level less than or equal to 0.5%.

3 - Compositions according to any one of claims 1 to 2, characterized in that they have a hardening behavior under elongation in the molten state characterized by an exponential increase in elongational viscosity according to time.

4 - Compositions according to any one of claims 1 to 3, characterized in that they comprise a thermoplastic aliphatic polyester of which the mean molecular mass in number measured by gel permeation chromatography is in excess of or equal to 10,000 g/mole.

5 - Compositions according to any one of claims 1 to 4, characterized in that they comprise a thermoplastic aliphatic polyester of which the mean molecular mass in number, measured by gel permeation chromatography, is less than or equal to 200,000 g/mole.

6 - Compositions according to any one of claims 4 to 5, characterized in that the thermoplastic aliphatic polyester consists of a single polymer.

7 - Compositions according to any one of claims 4 to 5, characterized in that the thermoplastic aliphatic polyester results from the mixing of at least two thermoplastic aliphatic polyesters.

8 - Compositions according to any one of claims 1 to 7, characterized in that they also comprise at least one filler material.

9 - Compositions according to any one of claims 1 to 8, characterized in that the thermoplastic aliphatic polyesters are ϵ -caprolactone polymers.

10 - A process for preparation of compositions for thermoplastic aliphatic polyesters, characterized in that there is caused to react in a molten mass in an extruder a thermoplastic aliphatic polyester with a radical generator in a quantity ranging between 0.01 and 0.2% by weight in relation to the thermoplastic aliphatic polyester.

11 - A process according to claim 10, characterized in that the thermoplastic aliphatic polyesters are ϵ -caprolactone polymers.

12 - A process according to any one of claims 10 to 11, characterized in that the radical generator is introduced into the extruder in a mixture with carbon dioxide.

13 - A process according to any one of claims 10 to 11, characterized in that the radical generator is introduced into the extruder by means of a thermoplastic aliphatic polyester containing the radical generator.

14 - A process according to any one of claims 10 to 11, characterized in that the radical generator is introduced into the extruder by means of a filler material containing the radical generator.

15 - A process according to any one of claims 10 to 14, characterized in that at least one filler material is added.

16 - The use of the compositions according to any one of claims 1 to 9 or obtained by a process according to any one of claims 10 to 15, for the manufacture of films, foams, bottles or thermally molded products.

17 - Films obtained starting from the compositions according to any one of claims 1 to 9 or from compositions obtained by a process according to any one of claims 10 to 15.

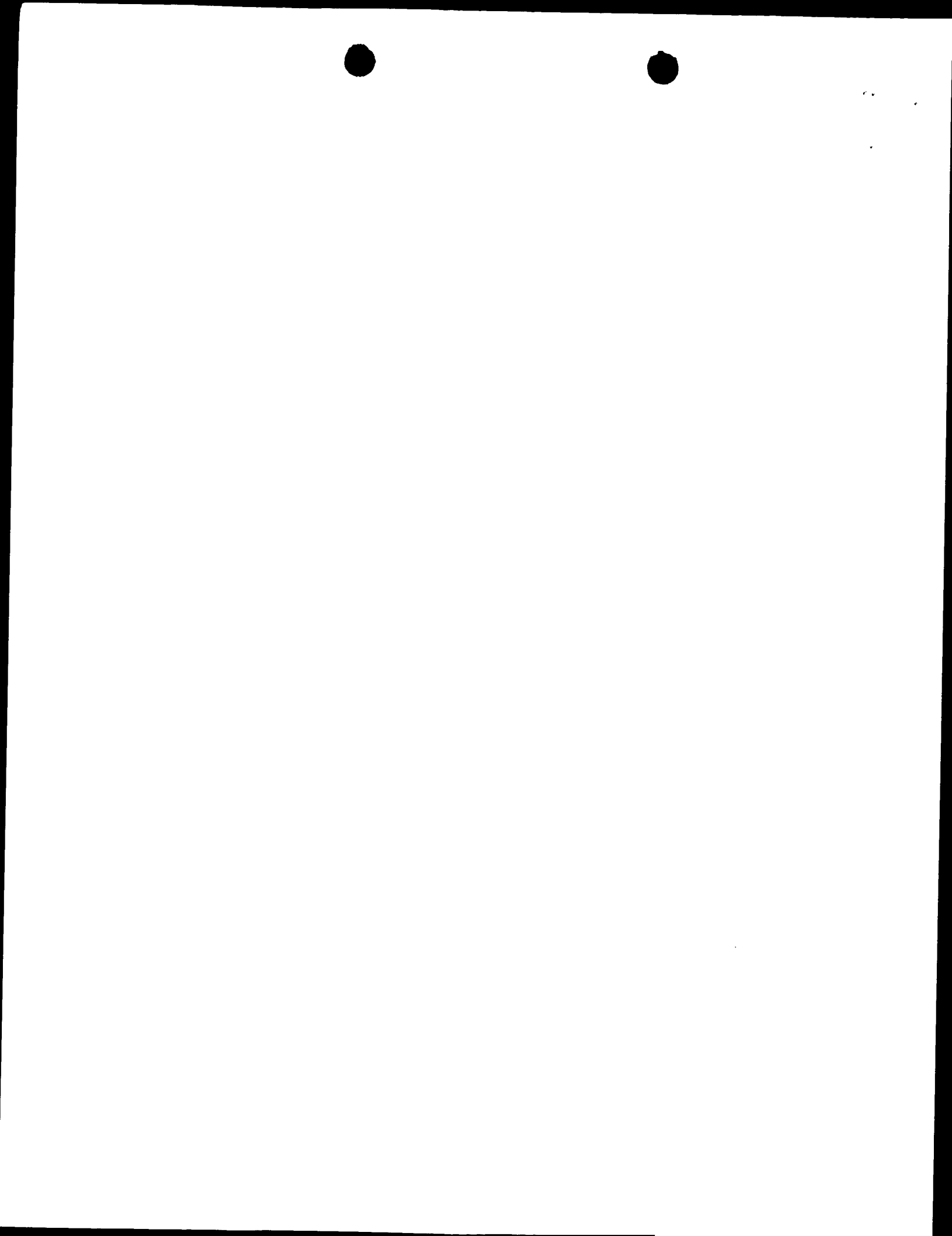
18 - Films according to claim 17, characterized in that they are produced by blowing extrusion.

19 - The use of films according to any one of claims 17 to 18 for the manufacture of trash bags, films for agriculture, films for packaging, shrouds, disposable diapers and adhesive films.

20 - Foams obtained starting from the compositions according to any one of claims 1 to 9 or from the compositions obtained by a process according to any one of claims 10 to 15.

21 - Bottles obtained starting from compositions according to any one of claims 1 to 9 or from the compositions obtained by a process according to any one of claims 10 to 15.

22 - Thermally molded products obtained starting from the compositions according to any one of claims 1 to 9 or from the compositions obtained by a process according to any one of claims 10 to 15.



C L A I M S

1 - Compositions for thermoplastic aliphatic polyesters or copolymers in which the ester functions are separated by a chain of at least 2 carbon atoms, possibly substituted, characterized by an RMFI value ranging between 1.1 and 2.5.

2 - Compositions according to claim 1, characterized in that they have a gel level less than or equal to 0.5%.

3 - Compositions according to any one of claims 1 to 2, characterized in that they have a hardening behavior under elongation in the molten state characterized by an exponential increase in elongational viscosity according to time.

4 - Compositions according to any one of claims 1 to 3, characterized in that they comprise a thermoplastic aliphatic polyester of which the mean molecular mass in number, measured by gel permeation chromatography, is in excess of or equal to 10,000 g/mole.

5 - Compositions according to any one of claims 1 to 4, characterized in that they comprise a thermoplastic aliphatic polyester of which the mean molecular mass in number, measured by gel permeation chromatography, is less than or equal to 200,000 g/mole.

6 - Compositions according to any one of claims 4 to 5, characterized in that the thermoplastic aliphatic polyester consists of a single polymer.

7 - Compositions according to any one of claims 4 to 5, characterized in that the thermoplastic aliphatic polyester results from the mixing of at least two thermoplastic aliphatic polyesters.

8 - Compositions according to any one of claims 1 to 7, characterized in that they also contain at least one filler material.

22
66
-2

9 - Compositions according to any one of claims 1 to 8, characterized in that the thermoplastic aliphatic polyesters are ϵ -caprolactone polymers.

10 - A process for preparation of compositions for thermoplastic aliphatic polyesters according to any one of claims 1 to 9, characterized in that there is caused to react in a molten mass in an extruder a thermoplastic aliphatic polyester with a radical generator in a quantity ranging between 0.01 and 0.2% by weight in relation to the thermoplastic aliphatic polyester.

11 - A process according to claim 10, characterized in that the radical generator is introduced into the extruder in a mixture with carbon dioxide.

12 - A process according to claim 10, characterized in that the radical generator is introduced into the extruder by means of a thermoplastic aliphatic polyester containing the radical generator.

13 - A process according to claim 10, characterized in that the radical generator is introduced into the extruder by means of a filler material containing the radical generator.

14 - A process according to any one of claims 10 to 13, characterized in that at least one filler material is added.

15 - The use of compositions according to any one of claims 1 to 9 for the manufacture of films, foams, bottles or thermally molded products.

16 - Films obtained starting from the compositions according to any one of claims 1 to 9.

17 - Films according to claim 16, characterized in that they are produced by blowing extrusion.

18 - The use of the films according to any one of claims 16 to 17 for the manufacture of trash bags, films for agriculture, films for packaging, shrouds, disposable diapers and adhesive films.

20
25
30

19 - Foams obtained starting from the compositions according to any one of claims 1 to 9.

20 - Bottles obtained starting from the compositions according to any one of claims 1 to 9.

21 - Thermally molded products obtained starting from the compositions according to any one of claims 1 to 9.

30